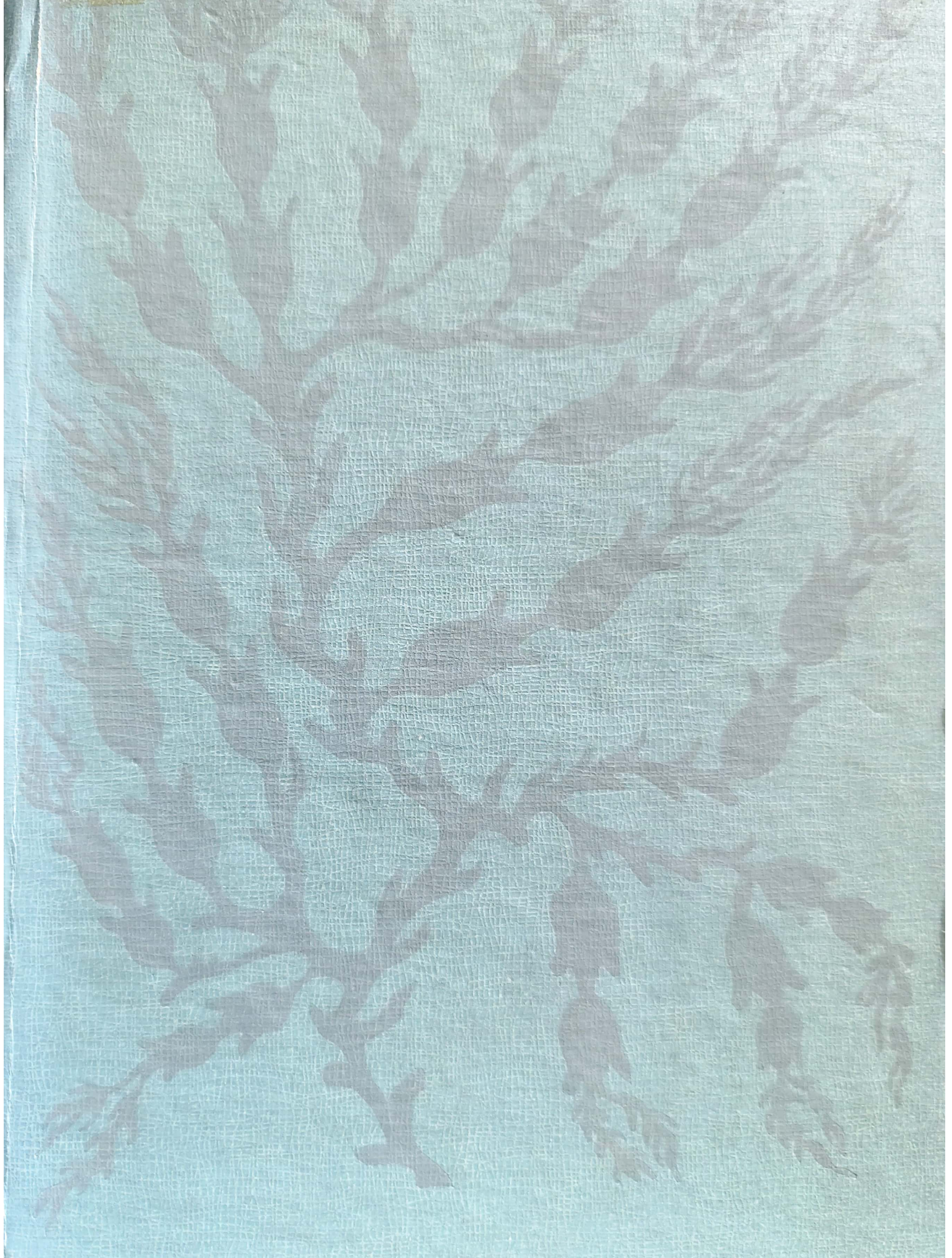


„Viitorul omului depinde de
felul în care va ști să
exploateze marea".

J. Y. COUSTEAU

Scanned with OKEN Scanner

Cristofor Simionescu
Viorica Rusan
Valentin Popa

CHIMIA ALGELOR MARINE

Scanned with OKEN Scanner

CUVÎNT ÎNAINTE

Problema surselor de materii prime preocupă omenirea cu o intensitate tot mai sporită. Este de prevăzut că în următoarele decenii explorarea mărilor şi oceanelor va deţine o pondere de primă mărime în investigaţiile sistematice ale celor care servesc progresul ştiinţei şi tehnologiei.

Algele marine alcătuiesc principala vegetaţie a mărilor şi oceanelor; această bogăţie inepuizabilă datorită posibilităţilor de regenerare naturală şi de cultură îndeamnă la studii atente şi de profunzime care să ofere soluţii optime de valorificare spre folosul populaţiei globului, în continuă creştere.

Lucrarea pe care o prezentăm — prima de acest gen din ţara noastră — ordonează cunoştinţele acumulate în domeniul chimiei şi valorificării tehnologice a algelor marine şi defineşte orientarea cercetărilor în direcţia exploatării, prelucrării şi folosirii produselor obţinute, în domenii de mare eficienţă economică.

Pe baza materialului bibliografic existent şi a unor cercetări proprii se inventariază cunoştinţele acumulate, tratîndu-se critic problemele privitoare la: aspectele botanice şi compoziţia chimică a algelor; procedee de prelucrare şi produse de bază, insistîndu-se asupra polizaharidelor (biosinteză, unităţi structurale, neomogenitate de compoziţie). Atenţie se acordă modificărilor chimice ale poliozelor precum şi dependenţei dintre structură şi proprietăţi. În sfîrşit, se rezumă sectoarele de aplicaţii ale plantelor neprelucrate şi ale principalilor componenţi separaţi din alge.

Scopul nostru a fost în esenţă de a oferi un fond de informaţii care să sprijine dezvoltarea cercetărilor de chimia şi tehnologia algelor marine şi am fi mulţumiţi dacă aceste strădanii s-ar solda cu noi explorări în domeniul chimiei, biochimiei, biologiei şi tehnologiei algelor, spre progresul economiei naţionale şi spre reducerea completă a importului de produse din alge.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Introducere 11

Capitolul **1** **Algele marine — materie primă pentru produşi cu aplicaţii industriale** 17

1.1. Aspecte botanice 17
1.1.1. Caractere generale morfologice şi anatomo-citologice 17
1.1.2. Date taxonomice 29
1.1.3. Biologia şi distribuţia geografică mondială a algelor marine . . . 31
1.1.4. Algocultura 39
1.2. Compoziţia chimică a algelor marine 42
1.2.1. Constituenţi organici 42
1.2.1.1. Polizaharide 42
1.2.1.2. Polioli ciclici 57
1.2.1.3. Vitamine 57
1.2.1.4. Pigmenţi 61
1.2.1.5. Steride 65
1.2.1.6. Compuşi fenolici 66
1.2.1.7. Proteine 67
1.2.1.8. Uree şi ureide 70
1.2.2. Constituenţi anorganici 71
1.2.2.1. Metale. 71
1.2.2.2. Metaloizi 72
1.2.3. Factori determinanţi de compoziţie 74
1.2.3.1. Specia de algă 74
1.2.3.2. Elementul anatomo-morfologic al algei 74
1.2.3.3. Zona de recoltare 76
1.2.3.4. Anotimpul de recoltare 77
1.2.3.5. Condiţiile de depozitare 79

Capitolul **2.** **Valorificarea principalilor componenţi ai algelor marine** . . 81

2.1. Recoltarea algelor marine 81
2.2. Procedee de prelucrare a algelor marine 83
2.2.1. Arderea 83
2.2.2. Distilarea uscată 84
2.2.3. Fermentaţia. 85
2.2.4. Extracţia 85
2.2.4.1. Procedee de separare ale unor polizaharide 85

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul 3. **Structura polizaharidelor valorificabile din algele marine** . . 95
3.1. Compoziţia chimică 95
3.1.1. Unităţi structurale 95
3.1.1.1. Acidul alginic 95
3.1.1.2. Agarul 100
3.1.1.3. Carrageenul 103
3.1.2. Raportul comonomerilor şi factorii determinanţi de compoziţie 105
3.1.3. Neomogenitatea de compoziţie 108
3.1.3.1. Neomogenitatea intermoleculară de compoziţie 109
3.1.3.2. Neomogenitatea intramoleculară de compoziţie 112
3.2. Biosinteza polizaharidelor din algele marine 119
3.3. Asupra conformaţiei macromoleculelor unor polizaharide 124
3.4. Aspecte ale structurii supramoleculare 130

Capitolul 4. **Posibilităţi de modificare chimică, aplicate la unele polizaharide de tipul acidului alginic** 135
4.1. Reactivitatea şi reacţiile acidului alginic 135
4.2. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii ale grupelor hidroxilice . . 136
4.2.1. Esterificarea grupelor hidroxilice 136
4.2.1.1. Esteri anorganici 137
4.2.1.2. Esteri organici 137
4.2.2. Eterificarea grupelor hidroxilice 138
4.3. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii ale grupelor carboxilice . . 138
4.3.1. Săruri ale acidului alginic cu bazele organice 139
4.3.2. Săruri anorganice ale acidului alginic. 139
4.3.3. Amide 141
4.3.4. Cloruri acide 141
4.3.5. Azide 141
4.3.6. Derivaţi de diazocetone şi α-halogencetone 141
4.3.7. Esterificarea grupelor carboxilice 142
4.4. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii de reticulare 143
4.5. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii de grefare 143

Capitolul 5. **Dependenţa „structură-proprietăţi" la principalele polizaharide existente în algele marine** 145
5.1. Polizaharide în soluţie 146
5.1.1. Soluţii de alginaţi 146
5.1.1.1. Solubilitatea acidului alginic 146
5.1.1.2. Viscozitatea soluţiilor de alginat 147
5.1.1.3. Relaţia „viscozitate-masă moleculară medie" 151
5.1.1.4. Relaţia între viscozitate şi parametrii lanţului macromolecular . 155
5.1.1.5. Compatibilitatea alginaţilor în soluţie. 156
5.1.2. Soluţii de agar 156
5.1.3. Soluţii de carrageen 158
5.2. Gelificarea soluţiilor de polizaharide 158
5.2.1. Gelificarea soluţiilor de alginaţi 158
5.2.1.1. Gelificarea soluţiilor de alginaţi prin adaos de nedizolvant . . . 158
5.2.1.2. Gelificarea soluţiilor de alginaţi prin adaos de săruri anorganice 159

Scanned with OKEN Scanner

5.2.2. Gelificarea soluţiilor de agar 166
5.2.3. Gelificarea soluţiilor de carrageen 168
5.3. Stabilitatea polizaharidelor din algele marine 170
5.3.1. Degradarea hidrolitică 170
5.3.1.1. Hidroliza acidă 170
5.3.1.2. Hidroliza alcalină 173
5.3.2. Degradarea oxidativă 175
5.3.3. Degradarea oxido-reducătoare 178
5.3.4. Degradarea termică 179
5.3.5. Degradarea enzimatică 180

Capitolul 6. **Domenii de utilizare ale algelor marine** 183

6.1. Importanţa algelor în viaţa mărilor 183
6.2. Domenii de utilizare ale algelor marine neprelucrate 184
6.2.1. Algele marine în hrana omului 184
6.2.2. Algele marine în hrana animalelor 186
6.2.3. Algele marine în fertilizarea solului 186
6.3. Domenii de utilizare ale principalilor constituenţi separaţi din algele marine 187

The chemistry of seaweeds (Summary) 207

Contents 209

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Algele marine, reprezentate printr-un număr considerabil de familii, din subregnul *Thallophyta*, alcătuiesc principala vegetaţie a mărilor şi oceanelor. Astăzi, această lume nouă şi interesantă constituie obiectul unor cercetări ştiinţifice sistematice.

Este justificată această preocupare a oamenilor de ştiinţă? Sînt plantele marine necesare prezentului şi pot ele oferi populaţiei crescînde a globului posibilităţi reale de exploatare?

Răspunsul la aceste întrebări poate fi găsit numai dacă se analizează plantele marine sub aspectul aportului direct sau indirect adus societăţii şi al disponibilităţilor.

În sfera aportului direct este de menţionat că algele se utilizează ca aliment, furaj şi îngrăşămînt agricol sau drept sursă de materii prime pentru industrie.

Folosirea plantelor marine ca aliment — de către popoarele Extremului Orient — este cunoscută din cele mai vechi timpuri, fiind consemnată în literatura chineză din secolele VIII—VI î.e.n. În Japonia, se consumă produsul „kombu" preparat din specii de *Laminaria* (*angusta*, *japonica*, *religiosa*) şi *Alaria* [1]. În ţările occidentale algele nu sînt încă acceptate în alimentaţia cotidiană normală datorită poate aspectului lor puţin atrăgător şi a unei insuficiente posibilităţi de digerare. O administrare permanentă însă poate asigura dezvoltarea unei microflore, necesară în digerarea polizaharidelor particulare conţinute de aceste plante. În Europa (Irlanda, Norvegia şi Franţa) se consumă specii de *Laminaria saccharina*, *Alaria esculenta*, *Porphyra umbilicalis*, *Rhodymenia palmata* şi *Ulva* sp. [1].

Sub formă de „făină de alge", în doze convenabile, ele constituie un excelent adaos nutritiv în hrana păsărilor şi animalelor datorită conţinutului ridicat în vitamine şi săruri minerale. Producţia mondială de făină de alge este apreciată la 50 000 t/an (1957). Astăzi, din considerente economice, majoritatea algelor se utilizează ca furaje, după extracţia polizaharidelor. Valoarea nutritivă a făinei obţinută din algele brune, după separarea acidului alginic, de exemplu, se înscrie cu o cifră intermediară alături de subprodusele provenite din industria de morărit şi panificaţie [2].

---

[1] E. Teuscher, Biol. Rundsch., **5**, 1 (1967).

[2] G. Marletta Pertoldii, L. G. Favretto, L. Favretto, Technica Italiana, Revista di ingineria, Trieste, **34** (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 1

Valoarea nutritivă a unor produse furajere [2] (exprimată în unităţi nutritive — UN/100 kg)

Produs furajer	UN/100 kg	Preţ de cost în lire italiene/kg
Orez de furaj	50,00	—
Paie de grîu	44,30	—
Orez	100,00	—
Făină de porumb (calitate medie)	111,00	—
Tărîţe de grîu (calitate medie)	75,00	—
Miez de sfeclă	99,40	—
Făină de alge	55—70,00	2 500 —3 000

Conţinutul de substanţe organice şi anorganice determină utilizarea algelor la valorificări industriale pentru obţinerea unor variate produse.

Sub acest aspect, ele se recomandă ca o sursă ieftină, abundentă şi inepuizabilă de materie primă pentru ţările maritime.

Principalele direcţii de chimizare se referă la realizarea prin distilare sau extracţie a unor produse ca : alcool metilic, acid acetic, acetonă, cărbuni, cenuşă, halogeni, potasiu, manitol, laminarină, alginaţi, carrageen şi agar.

Înainte ca Leblanc să fi descris primul procedeu de fabricare a carbonatului de sodiu din clorură de sodiu şi înainte ca depozitele de salpetru de Chile să fie descoperite, separarea sodiului şi a potasiului se realiza din aşa-numita sodă de „Varech", de „Barilla" sau „Kelp", obţinută prin arderea unor alge macrofite [3].

Izolarea iodului din cenuşa de alge este abandonată în momentul în care acesta rezultă ca produs secundar la fabricarea salpetrului de Chile. Astăzi procedeul de extracţie a iodului se mai păstrează în unele ţări care nu dispun de alte surse de materie primă [4].

Plantele marine se remarcă prin conţinutul ridicat în polizaharide, ale căror proprietăţi determină o gamă variată de aplicaţii în industria alimentară, industria uşoară, farmacie, medicină şi cosmetică.

Dintre poliozele existente în cantităţi valorificabile se remarcă în special acidul alginic şi sărurile sale, agarul şi carrageenul.

Acidul alginic, unul din componenţii structurali ai algelor brune (*Phaeophyta*), se găseşte în plante sub formă de sare a unui copolimer al acizilor D-manuronic şi L-guluronic. Prezenţa sa este semnalată şi în produsul exocelular al unor bacterii de tipul *Azotobacter vinelandii* [5].

---

[3] V. Chapmen, *Morskie Vodorosli i ih ispolizovanie*, traducere din limba engleză, Moscova, 1950.

[4] Shokuda Sauro, Iwamoto Iasîni, *Suisan Shokubuzu Kaku*, Edit. Koseisha Koseikaku, Tokio, 1963.

[5] P. A. J. Gorin, T. F. T. Spencer, Can. J. Chem., 44, 993 (1966).

Tabela 2

Principalii constituenți din unele alge marine brune și roșii [2]

Constituenți	*Fucus virsoides*		*Cystoseira barbata*		*Gracillaria compressa* (Trieste)		*Gracillaria confervoides* (Goro)		*Gracillaria confervoides* (Grado)	
	Algă brună	Algă extrasă 61,1 UN/100 kg	Algă brună	Algă extrasă 55,1 UN/100 kg	Algă roșie	Algă extrasă 57,3 UN/100 kg	Algă roșie	Algă extrasă 63,9 UN/100 kg	Algă roșie	Algă extrasă 58,2 UN/100 kg
Umiditate, %	10,5	13,3	9,4	8,6	11,3	12,9	10,8	9,4	13,0	12,7
Lipide, %	3,2—4,7	8,0	1,3—2,3	3,6	—	0,26	—	0,86	—	0,80
Proteine (N × 6,25)	12,3	24,9	13,5	24,7	17,7	19,9	29,5	42,5	18,8	28,0
Substanțe reducătoare (exprimate în glucoză), %	—	1,84	—	2,50	—	5,48	—	2,69	—	4,09
Zaharuri solubile nereducătoare, %	—	27,6	—	27,1	—	35,3	—	20,2	—	28,7
Cenușă, %	17,7	10,5	20,4	9,9	23,5	16,8	24,0	15,0	23,7	6,5
P, %	0,14	0,23	0,20	0,21	0,14	0,20	0,39	0,46	0,19	0,35
I, mg/g	0,31	0,16	0,40	0,13	0,17	0,18	0,50	0,43	0,28	0,39
Br, mg/g	0,17	0,16	0,10	0,11	0,69	0,59	0,50	0,21	0,19	0,40
K, mg/g	42,7	8,7	86,6	10,2	50,8	19,3	0,18	26,0	62,4	9,6
Ca, mg/g	20,0	11,6	27,3	15,0	33,1	30,5	15,7	26,0	33,2	27,4
Mg, mg/g	12,1	4,1	10,0	3,8	7,7	6,5	4,3	4,7	6,9	6,2
Zn, mg/g	173	63,9	145	34,1	49,0	56,3	32,7	52,1	49,1	82,1
Mn, mg/g	147	46,4	91,0	34,1	92,0	—	1693	326	99,6	164
Cu, mg/g	11,2	13,9	18,2	13,6	7,2	12,2	22,8	35,1	4,0	16,4

Scanned with OKEN Scanner

Alginaţii sînt descoperiţi şi separaţi de Stanford în 1880 [6]. Procedeul de extracţie folosit de el, este şi astăzi menţinut în tehnica preparativă. Pe baza experienţelor acumulate şi a cerinţelor industriale, principalele perfecţionări tehnologice ce au fost aduse în decursul anilor, se referă în special la fazele de purificare.

Sub denumirea de „alginaţi" se includ acidul alginic, sărurile sale cu metale sau baze organice şi derivaţii săi organici.

Dacă acidul alginic şi sărurile metalelor bi- şi polivalente, insolubile în apă, se recomandă ca produse cu valoroase proprietăţi, alginaţii metalelor alcaline formează soluţii apoase ale căror domenii de aplicabilitate sînt de asemenea variate. Alginatul de sodiu, de exemplu, cu diferite grade de polimerizare şi puritate, se recomandă ca agent de îngroşare, stabilizare şi emulsionare sau ca materie primă pentru realizarea unor geluri, filme sau fibre.

Cu toate că acidul alginic şi derivaţii săi au intrat în practica industrială încă din anul 1929, o creştere sensibilă a ponderii producţiei s-a înregistrat abia după cel de-al doilea război mondial. Perioada de la descoperire la industrializare este acoperită de studii şi prospecţiuni care cuprind mai bine de jumătate de secol [7]. Aceste cercetări au urmărit să înlăture dificultăţile întîmpinate în realizarea pe linie industrială a unor produse de puritate convenabilă, cu menţinerea integrităţii proprietăţilor fizico-chimice.

Producţia mondială de alginaţi se ridică la 10 000—20 000 t/an, fiind asigurată în special de S.U.A. (din *Macrocystis pyrifera*), Anglia (din *Laminaria cloustonii* şi *Ascophyllum nodosum*), Norvegia (din *Laminaria cloustonii*, *L. digitata* şi *A. nodosum*), Franţa (din *Laminaria digitata*), Japonia (din *Ecklonia cava*) şi Irlanda (din *Laminaria cloustonii*, *L. digitata* şi *Ascophyllum nodosum*).

Deşi această polizaharidă este practic prezentă în toate algele brune, exploatarea industrială priveşte numai un număr restrîns de specii, cu un conţinut ridicat în acid alginic (ex. *Macrocystis pyrifera*, *Laminaria cloustonii*, *Laminaria digitata* şi *Ascophyllum nodosum*) sau mediu (ex. *Nereocystis luetkeana*, *Ecklonia maxima*, *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus* şi *Laminaria saccharina*)[8].

Agarul constituie principalul component valorificabil din anumite specii de alge roşii (*Rhodophyta*) ca de exemplu: *Gelidium amansii*, *Gelidium cartilagineum*, *Gracillaria lichenoides*, *Gracillaria verrucosa*, *Gracillaria confervoides*, *Pterocladia capilacea* şi *Pterocladia lucida* [1].

Din punct de vedere chimic, agarul reprezintă un copolimer al D-galactozei cu 3,6-anhidro-L-galactoza, parţial esterificat cu acid sulfuric.

---

[6] C. C. Stanford, Brevet Anglia, 142 (1881); ref. 2 din R. H. McDowell, Properties of Alginates, Lithofax, LTD, London, 1963.

[7] P. Richard, CECA (Prospect).

[8] E. Cerma, Boll. Soc. Adriat. Sci., Trieste, 56, 97 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Acest compus macromolecular natural s-a impus şi prin proprietăţile sale reologice în cele mai variate domenii, din care reţinem industria uşoară, industria alimentară, cosmetică, medicină şi farmacie.

Agarul este cunoscut şi izolat în Japonia încă din secolul al XVIII-lea. În această ţară, care este dealtfel şi principala producătoare, se extrag 1 500 000 kg/an în circa 400 de fabrici. Între statele care mai valorifică această polizaharidă se înscriu şi Coreea, S.U.A., Noua Zeelandă (din *Pterocladia lucida*), Africa de Sud (din *Suhria vittata*), Spania şi U.R.S.S. (în Sahalin din *Ahnfeltia plicata* şi la Marea Neagră din *Phyllophora nervosa*)[9].

Carrageenul, componentul caracteristic altor specii de alge roşii (*Chondrus crispus* şi *Gigartina stellata*), este un copolimer al D-galactozei cu 3,6-anhidro-D-galactoza.

Această polizaharidă are comportări fizice asemănătoare agarului, ceea ce justifică şi utilizarea sa în mod similar.

Printre ţările care valorifică carrageenul se numără Irlanda, Scoţia, Norvegia, S.U.A. şi Canada [1].

Se consideră ca aport indirect, participarea algelor la stabilirea echilibrului biologic al mărilor şi oceanelor, contribuind astfel la purificarea apelor, fixarea carbonului şi la hrana animalelor acvatice. În general, carbonul fixat de algele marine însumează cifra de 15 miliarde tone, cantitate aproximativ egală cu cea stabilită pentru plantele terestre (20 ± 5 miliarde tone)[1].

Desigur că importanţa pe care o prezintă lumea vegetală subacvatică, inepuizabilă ca resură de exploatare datorită posibilităţilor de regenerare naturală şi de cultură, justifică toate eforturile depuse de cercetători în vederea evaluării fondului mondial de plante marine.

Deşi rezerva mondială disponibilă de *Pheophyte* este evaluată în 1967, la 200 000 000—300 000 000 tone (substanţă uscată), numai 0,3 % din fondul de creştere anual al algelor brune se valorifică industrial [10]. Această cifră ilustrează sugestiv uriaşele rezerve rămase încă neutilizate.

Cantitatea de alge brune recoltate de către ţările producătoare de alginaţi în 1951, se estimează la 50 000 tone, substanţă uscată/an [8].

Principalul consumator de alge marine este Japonia, unde se recoltează circa 500 000 tone/an, din mări şi oceane şi circa 30 000 tone/an, din culturi. Al doilea şi al treilea loc îl ocupă Australia cu circa 60 000 tone/an şi respectiv Coreea, cu 40 000 tone/an [1].

Ţara noastră dispune de cantităţi exploatabile de *Cystoseira barbata* şi *Phyllophora nervosa*, care pot constitui bazele unor începuturi în dome-

---

[9] A. H. Hoppe, Bot. Mar., **3**, 13 (1962).
[10] G. H. Mautner, Econ. Bot., **8**, 174 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

niul valorificării algelor [11–13]. După Opotzki [14], cantitatea de alge roşii existentă în Marea Neagră se ridică la 10 000 000 de tone.

Sistematizarea cunoştinţelor actuale acumulate în domeniul chimiei şi valorificării algelor marine are drept scop principal crearea unui fond unitar de informaţii.

Avem toată convingerea că în acest mod se atrage atenţia asupra necesităţii valorificării principalilor componenţi chimici din alge şi în ţara noastră, în domenii de mare eficienţă economică.

[11] G. I. Müller, H. V. Skolka, N. Bodeanu, Hidrobiologia, **10**, 279 (1969).
[12] H. V. Skolka, Rev. roum. de Biol., Ser. Bot., **14**, 363 (1969).
[13] N. Awerkiew, *Über die Gewinnung von Iod der roten* Phyllophora, C.I., 125 (1929).
[14] W. Opotzki, S. Pogrebinskaia, *Zür Charakteristik der Schwartzmeerphyllophora*, C.I., 3968 (1935).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 1

ALGELE MARINE — MATERIE PRIMĂ PENTRU PRODUȘI CU APLICAȚII INDUSTRIALE

1.1. Aspecte botanice

Algele marine fac parte din categoria sistematică *Thallophyta*. Ele sînt plante inferioare cu o organizare simplă, cu un corp uşor diferenţiat, numit tal, constituit dintr-una sau mai multe celule.

Înmulţirea lor are loc prin diviziune, spori sau gameţi. Ciclul de dezvoltare constă, la unele, dintr-o singură generaţie iar la altele, mai evoluate, din două generaţii alternante [1,2].

Funcţie de culoarea acestor alge, care depinde de pigmentul ce predomină în celule, ele se clasifică în: alge albastre — *Cyanophyta*, verzi — *Chlorophyta*, brune — *Phaeophyta* şi roşii — *Rhodophyta*.

1.1.1. Caractere generale morfologice şi anatomo-citologice

Algele albastre sînt plante unicelulare, fără nucleu individualizat, care se apropie de bacterii prin modul lor de organizare. În citoplasmă se găseşte un pigment asimilator numit ficocianobilina.

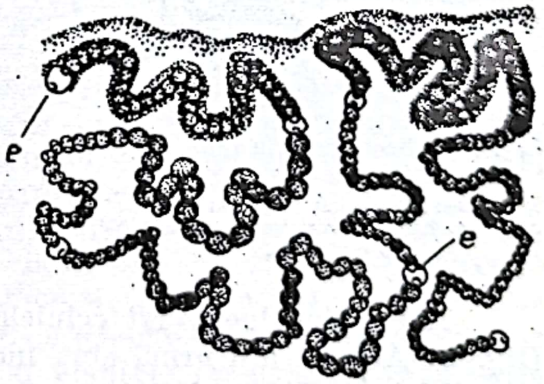


Fig. 1. — Colonie de *Nostoc linckia* [3].
e – eterociști.

Celulele algelor albastre au forme diferite: sferice, ovale, turtite sau alungite. În colonii, prezintă în ansamblu un aspect globular, de şirag sau de filament (fig. 1).

---

[1] I. Morariu, *Botanică generală şi sistematică cu noţiuni de geobotanică*, ed. a II-a, Edit. Agrosilvică, Bucureşti, 1968, p. 293.

[2] Al. Buia, A. Nyarady, M. Răvăruţ, *Botanica agricolă*, Edit. Agrosilvică, Bucureşti, vol. I, 1965, p. 52.

2950

Scanned with OKEN Scanner

Deşi aceste celule nu au flageli sau cili ele execută anumite mişcări oscilatorii prin contracţie.

Reproducerea se face pe calea diviziunii directe a celulelor vegetative [1].

Cu toate că aceste alge albastre sînt foarte răspîndite în natură, ele nu atrag deocamdată atenţia datorită cantităţii reduse de biomasă accesibilă pentru valorificare.

Algele verzi sînt plante unicelulare sau pluricelulare. Talul lor poate fi laminar (fig. 2), alcătuit din două straturi de celule (*Ulva* sp., *Enteromorpha* sp.) sau filamentos-ramificat (*Cladophora* sp.) (fig. 3), avînd la bază un rizoid de ancorare [3].

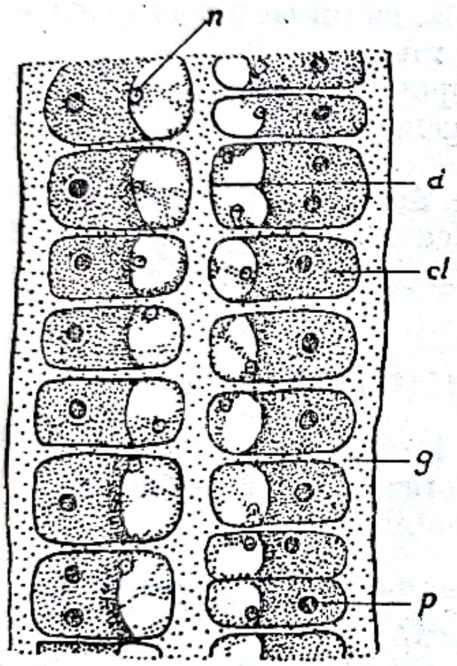


Fig. 2. — Secţiune prin talul algei *Ulva lactuca* [3].
n — nucleu; *d* — celulă în diviziune; *cl* — cloroplast; *g* — matrice gelatinoasă; *p* — pirenoid.

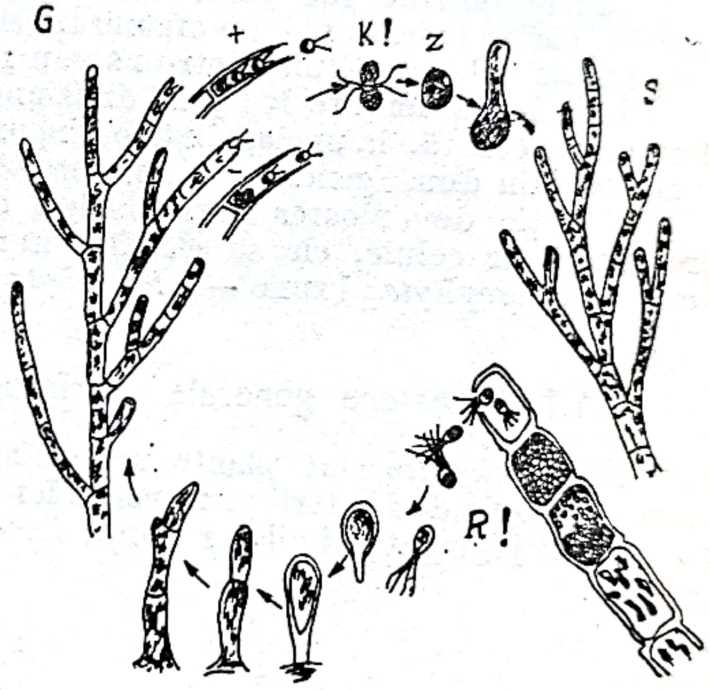


Fig. 3. — Ciclul de viaţă la *Cladophora* [3].
G — gamet; *S* — sporofit; *K!* — fecundare; *R!* — reducere şi diviziune; *Z* — zigot.

La unele alge verzi celulele posedă mai mulţi nuclei şi pirenoizi (fig. 4). Aceştia din urmă sînt înconjuraţi de amidon, considerat ca produsul de asimilaţie al acestor plante.

Culoarea verde se datoreşte clorofilei, nemascată de alţi pigmenţi, existentă în cloroplaste. Aceste formaţiuni celulare se prezintă sub cele mai variate aspecte : lame, discuri, stele, panglici sau granule.

---

[3] L. Vignoli, *Sistematica delle piante inferiori* (*Tallofite*), Edit. Calderini, Bologna 1964, p. 117—346.

Scanned with OKEN Scanner

Reproducerea asexuată are loc prin intermediul zoosporilor, aplanosporilor, autosporilor sau fragmentării talului. Înmulţirea sexuată se desfăşoară prin izogamie, heterogamie sau oogamie. Noul individ ce

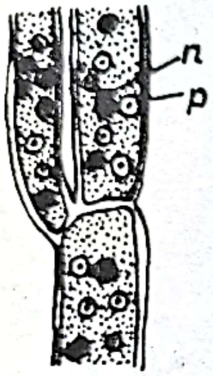


Fig. 4. — Celule plurinucleare la *Cladophora* [3].
n — nucleu; *p* — pirenoid.

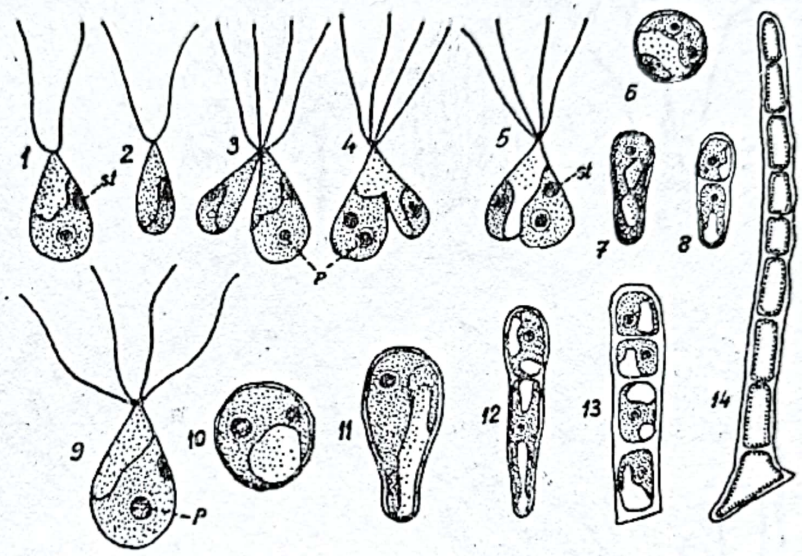


Fig. 5. — Reproducerea la *Enteromorpha intestinalis* [3].
1, 2 — gameţi; *3—5* — gamia; *6* — zigot; *7,8* — individ tînăr provenit din zigot; *9* — zoospor; *10—14* — stadii de dezvoltare a plantei din zoospor; *p* — pirenoizi; *st* — stigma.

apare dintr-un zigospor sau zoospor, se dezvoltă ca un filament uniseriat, care ulterior se diferenţiază în plantă adultă (fig. 3 şi 5).

Datorită conţinutului ridicat de azot, polizaharide, vitaminele A, B şi C, unele alge verzi (*Ulva* sp., *Enteromorpha* sp.) se utilizează ca îngrăşământ sau aliment în ţările de pe coastele Oceanelor Atlantic şi Pacific [3].

Algele brune au, în general, o organizare morfologică şi anatomică destul de complexă, determinată de dimensiunile mari ale talurilor, care supuse continuu acţiunii mecanice a valurilor sînt obligate la o adaptare, printr-o specializare a celulelor şi ţesuturilor [4].

Morfologia talului este variată, cuprinzînd forme filamentoase simple sau ramificate (*Ectocarpaceae*), laminare cu marginea întreagă (*Laminaria*) sau dantelată (*Dictyota*, *Fucus*) (fig. 6 *a—f*).

Talul algelor brune superioare (*Laminariaceae*, *Fucaceae*) este bine dezvoltat şi manifestă unele analogii cu plantele terestre, prin apariţia a trei porţiuni distincte :

— o porţiune fixatoare, corespunzătoare „rădăcinii", numită rizoid,

— o porţiune cilindrică corespunzătoare „tulpinii" sau peţiolului la frunză, numită cauloid şi,

[4] E. Ghişa, *Botanică sistematică* (*Thallophyta*), Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1964.

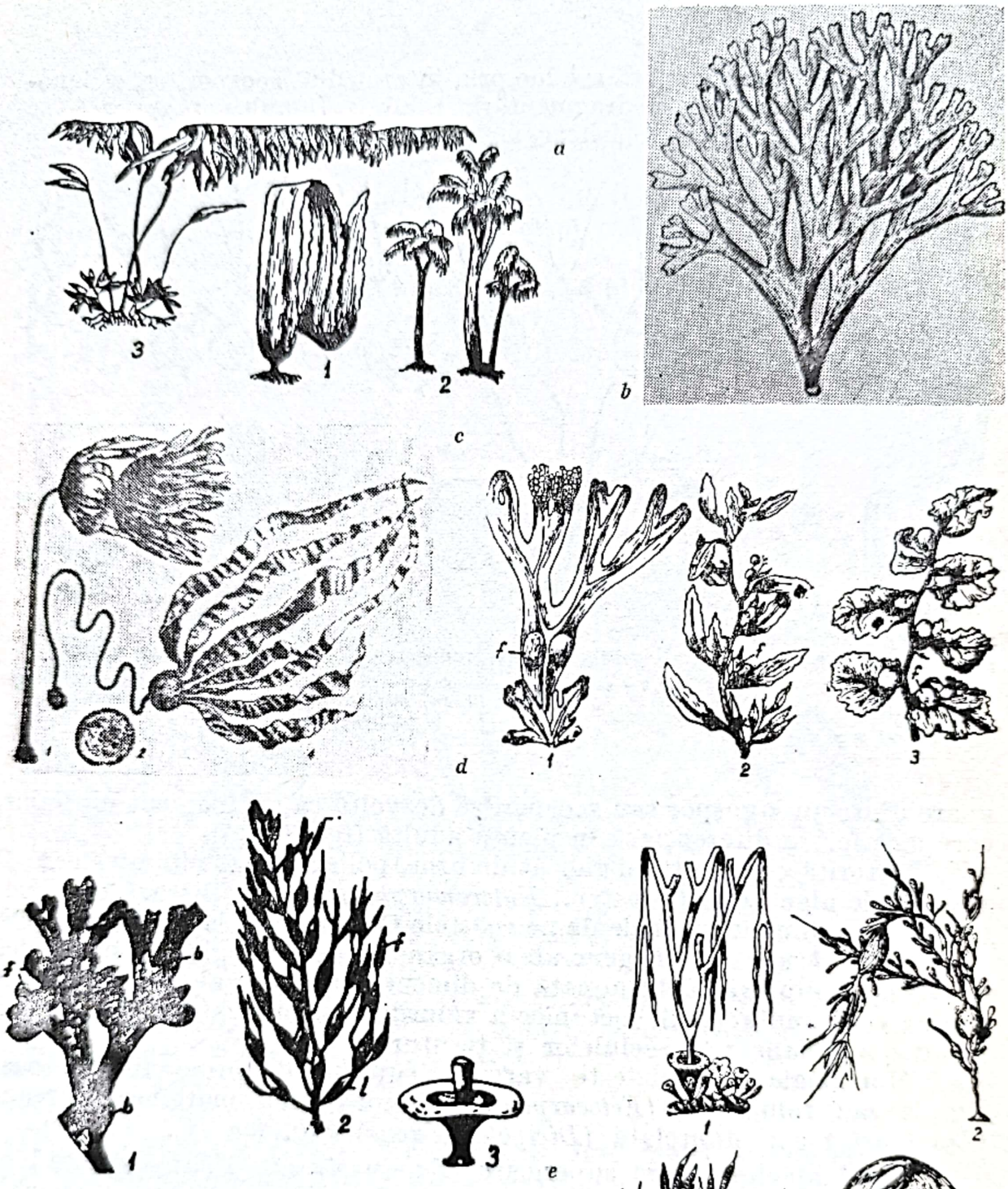


Fig. 6. — Morfologia externă a unor taluri de alge brune [3,4].

a — (1) — *Laminaria japonica;* (2) — *Lessonia rufescens*; (3) — *Macrocystis pyrifera* (mult micșorat); *b* — *Dictyota dichotoma*; *c* — (1) — *Laminaria cloustonii*, în stadiul de remaniere a filoidului; (2) — secțiune transversală prin cauloid; *d* — (1) — *Fucus vesiculosus*; (2) — *Sargassum vulgare*; (3) — *Sargassum crispum* (*f* — flotori sau vezicule plutitoare); *e* — (1) — *Fucus vesiculosus* (*f* — porțiune fertilă; *b* — plutitori); (2) — *Cystoseira barbata* (*f* — porțiune fertilă a talului); (3) — porțiune bazală din *Himanthalia lorea*; *f* — (1) — *Himanthalia lorea;* (2) — *Ascophyllum nodosum*; (3) — *Halidrys religiosa*; (4) — *Saccorbiza bulbosa.*

Scanned with OKEN Scanner

— o porţiune lăţită corespunzătoare „frunzei", cu funcţia principală de asimilaţie şi respiraţie, numită filoid.

Aceste părţi componente, variate ca formă şi dimensiuni, manifestă interesante fenomene de adaptare la mediu.

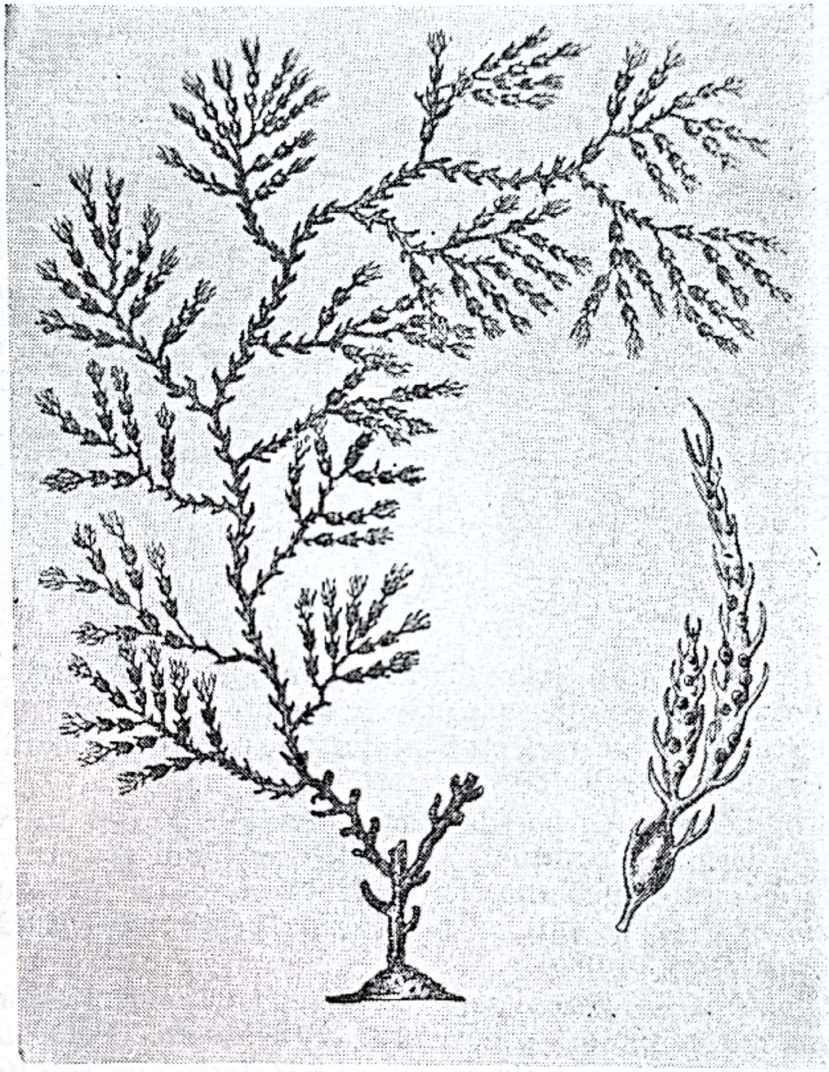


Fig. 7. — Aspectul morfologic al algei *Cystoseira fibrosa* şi detaliul unei ramuri terminale cu plutitor şi conceptacul [3].

Astfel, unele alge brune se ridică spre suprafaţă cu ajutorul unor vezicule pline cu gaze (plutitori) dispuse mai mult spre vîrfurile ramurilor (fig. 7).

Talurile gigantice, de 90 m, sînt prevăzute la partea superioară cu o amarcă (diametrul de 2—4 m) din care se desprind segmentele lungi ale laminei (*Nereocystis*), iar altele, ce ajung pînă la 300 m, prezintă „frunze" de 1 cm grosime şi 1,5 m lungime (*Macrocystis*).

Scanned with OKEN Scanner

Dacă diferenţierile morfologice ale algelor brune sînt destul de evidente, structura anatomică prezintă o serie de caracteristici comune (fig. 8)[4]. La formele cu un cauloid, se poate distinge un ţesut cortical primitiv şi un parenchim asimilator cu celulele mai mult sau mai puţin cimentate între ele. Spre centru, se dispun celule asemănătoare ca formă şi funcţie cu vasele ciuruite, asociate în ţesuturi conducătoare. De asemenea, se semnalează şi celule mai lungi numite impropriu „hife" (fig. 8 -*2 h*) cu rol mecanic în plantă. [4]

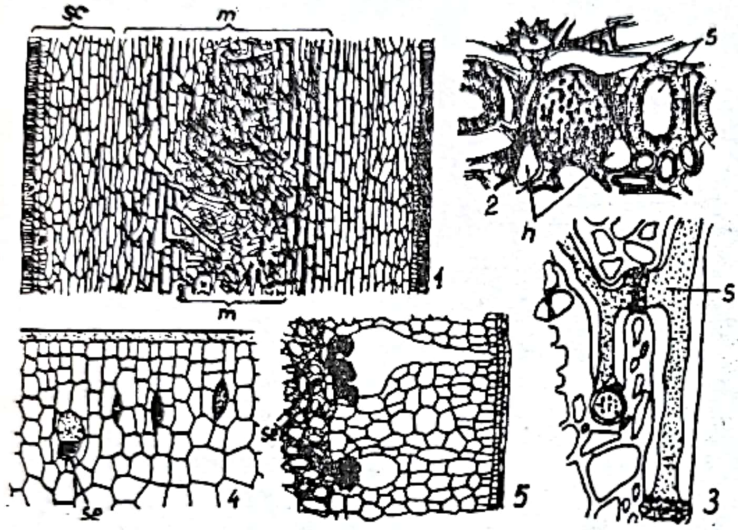


Fig. 8. — Structura anatomică a unor alge brune cu organizare superioară [4].
1 — secţiune longitudinală printr-un cauloid de *Laminaria* (*sc* — parenchim cortical; *m* — măduvă); *2* — secţiune transversală în *Macrocystis* (*h* — hife; *s* — vase ciuruite); *3* — secţiune longitudinală în *Macrocystis*; *4, 5* — dispoziţia canalelor mucilaginoase la alga *Laminaria* (*se* — celule secretoare).

Dezvoltarea talului se realizează prin anumiţi centri, constituiţi din celule bogate în protoplasmă. Aceste puncte de creştere pot fi localizate la diferite nivele pe traiectul talului (creştere intercalară), în vîrful axei sau al ramurilor sale (creştere terminală).

Celula algelor brune posedă o membrană celulozică îngroşată, care învăleşte citoplasma şi cuprinde un nucleu, cu unul sau mai mulţi cromatofori de culoare brună sau verde-gălbui, datorită pigmenţilor suplimentari existenţi (fucoxantina, neoxantina) care maschează prezenţa clorofilei a şi c din cloroplaste.

În citoplasmă se găsesc vacuole şi mici vezicule (fisode) al căror conţinut posedă anumite proprietăţi reducătoare. Polizaharidele de rezervă rezultate din asimilaţie se găsesc sub formă de soluţie coloidală (ex. laminarina) sau dizolvate în sucul celular (ex. manitol).

Înmulţirea asexuată are loc prin intermediul zoosporilor, iar reproducerea sexuată este o izogamie sau heterogamie.

La unele alge brune, gametofitul şi sporofitul sînt diferenţiaţi ca formă şi durată de existenţă. Adesea, gametofitul este dioic şi mai mic decît sporofitul (*Laminaria*) sau mai mare decît el (*Cutleria*). Generaţiile sînt heteromorfe. Uneori gametofitul şi sporofitul se aseamănă ca formă şi au aceeaşi durată a vieţii. În acest caz, planta prezintă trei feluri de indivizi : gametofit mascul, gametofit femel şi sporofit [1,3] (fig. 9).

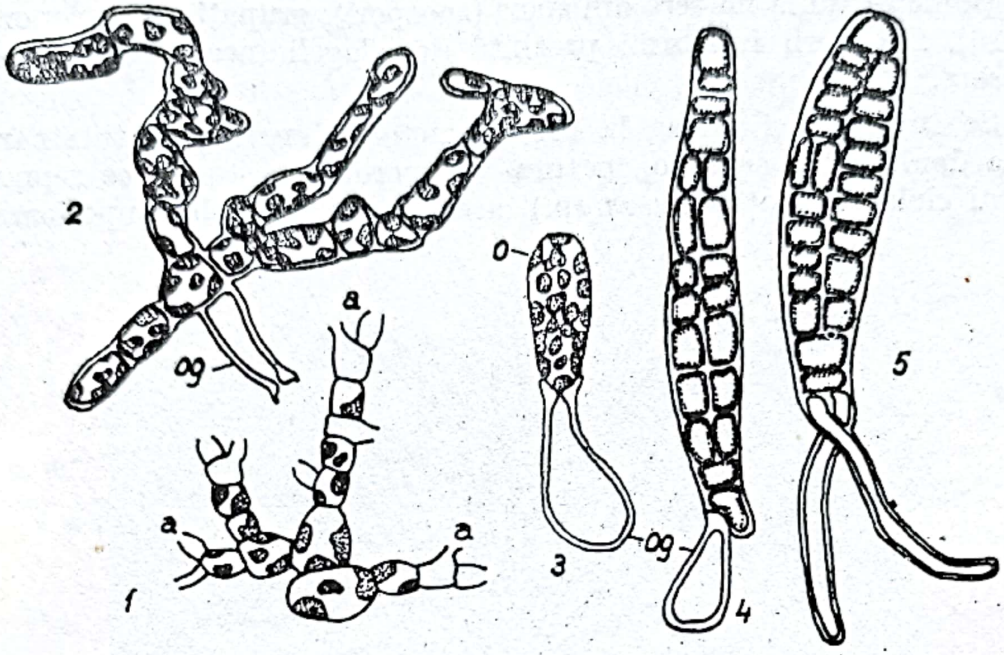


Fig. 9. — *Laminaria digitata* [3].
1 — gametofit mascul; *2* — gametofit femel; *3* — germinația zigotului; *4,5* — plantă tînără; *a* — anteridii; *Og* — oogoni; *O* — oosfera.

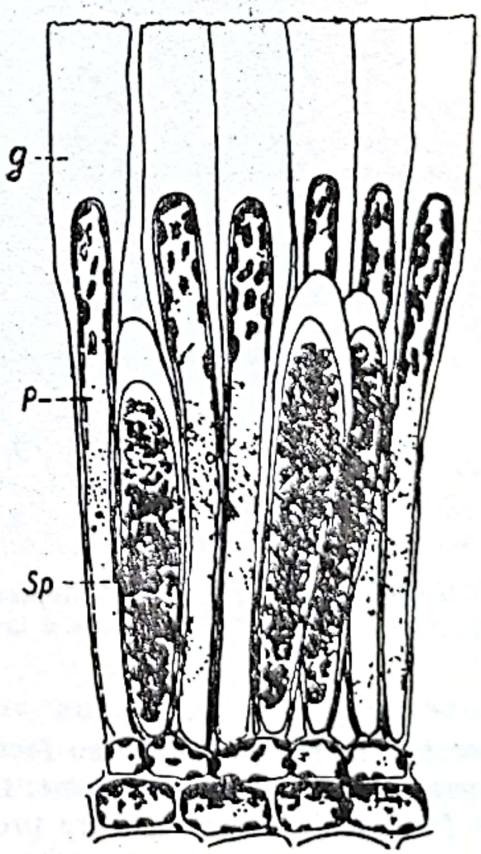


Fig. 10. — Sporangii la *L. saccharina* [3].
sp — sporange; *p* — parafisi; *g* — strat gelatinos.

Gametofitul ia naştere din spori (zoospori), grupaţi într-un sporange (fig. 10). Zoosporii fuziformi prezintă doi flageli inegali, ce servesc la deplasare.

Se întîlnesc şi forme la care gametofitul nedezvoltat este redus la cele două celule sexuale, în timp ce sporofitul este cel ce reprezintă întregul ciclu de viaţă (*Fucus* sp.), asemănător plantelor superioare. În

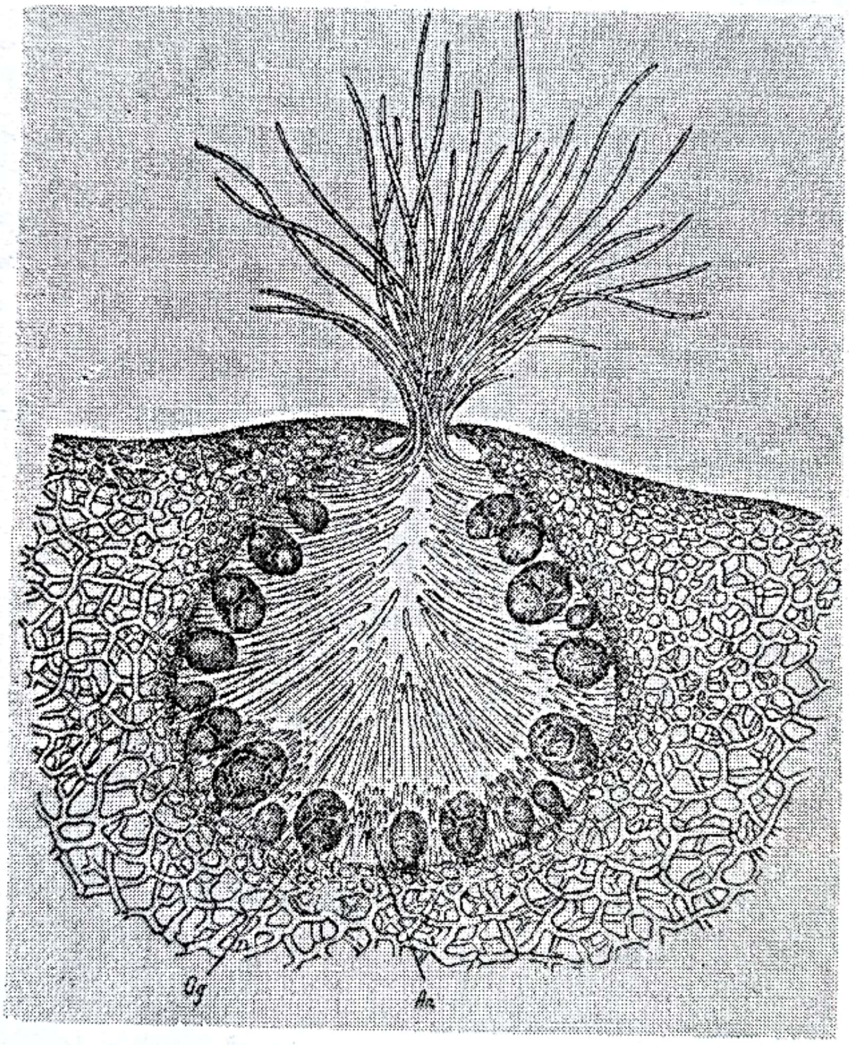


Fig. 11. — Conceptacul cu anteridii (*An*) şi oogoni (*Og*) la *Fucus spiralis* [3].

acest caz, reproducerea se face prin oogamie. În unele conceptacule se formează mai multe oogoane, fiecare conţinînd cîte opt oosfere. În altele se formează anteridiile care produc spermatozoizi biciliaţi (fig. 11 şi 12).

Cînd ajung la maturitate, elementele reproducătoare părăsesc conceptaculele (fig. 13), trec în mediul acvatic şi are loc fecundarea. Zigotul format germinează şi dezvoltă astfel un nou sporofit [1].

Reducerea gametofitului şi predominarea sporofitului la *Phaeophyte*, sînt rezultatul unui proces de evoluţie care se poate urmări la diferite grupe de alge.

Fig. 12. — *Fucus vesiculosus* [3].
1 — filament cu anteridii; *2* — anterid cu anterozoizi; *3* — anterozoid.

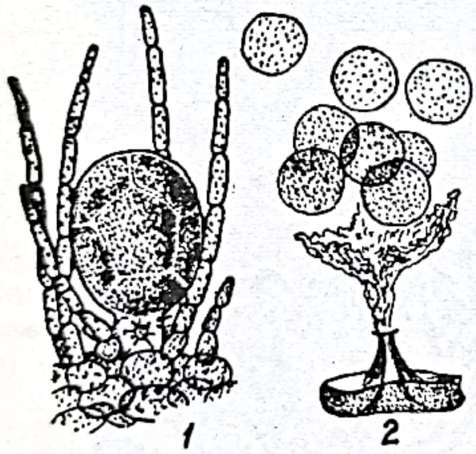


Fig. 13. — *Fucus vesiculosus* [3].
1 — oogon matur; *2* — eliminarea oosferelor.

Algele roşii sînt plante marine unicelulare sau pluricelulare, de culoare roşie sau roşie-violacee. Talul lor prezintă forme variate — filiforme simplu, ramificat, cu aspect de panglică sau frunză [3] (fig. 14 *a—d*).

Paralel cu diversitatea morfologică se manifestă şi cea anatomică concretizată prin apariţia unor ţesuturi cu acelaşi grad de specializare ca al algelor brune.

Celulele algelor roşii sînt mononucleare sau plurinucleare, prevăzute cu cloroplaste (fig. 15). Culoarea roşie, caracteristică acestor plante, se datoreşte ficoeritrobilinei care predomină, mascînd pigmenţii coexistenţi (xantofila, clorofila şi carotenul).

Scanned with OKEN Scanner

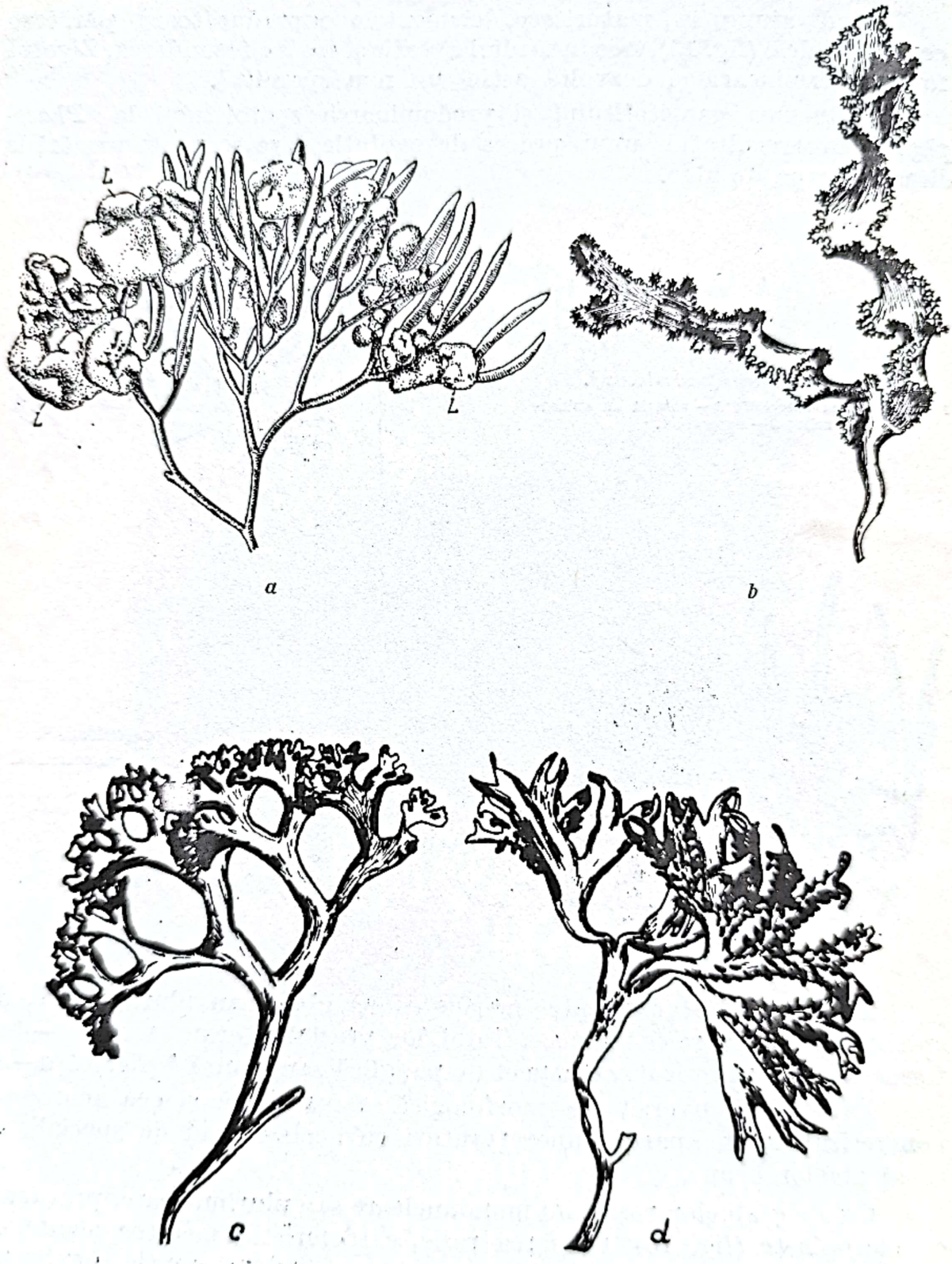


Fig. 14. — Aspectul morfologic al unor alge roşii [3].
a — *Furcellaria fastigiata*; *b* — *Rissoela veruculosa*; *c* — *Chondrus crispus*; *d* — *Gigartina mamillosa*.

Scanned with OKEN Scanner

Prezența ficocianobilinei în unele alge roșii determină apariția unei colorații violacee [1–3].

Se cunoaște că radiațiile luminoase sînt reținute selectiv în straturile de apă, funcție de lungimea lor de undă [5] (tabela 3).

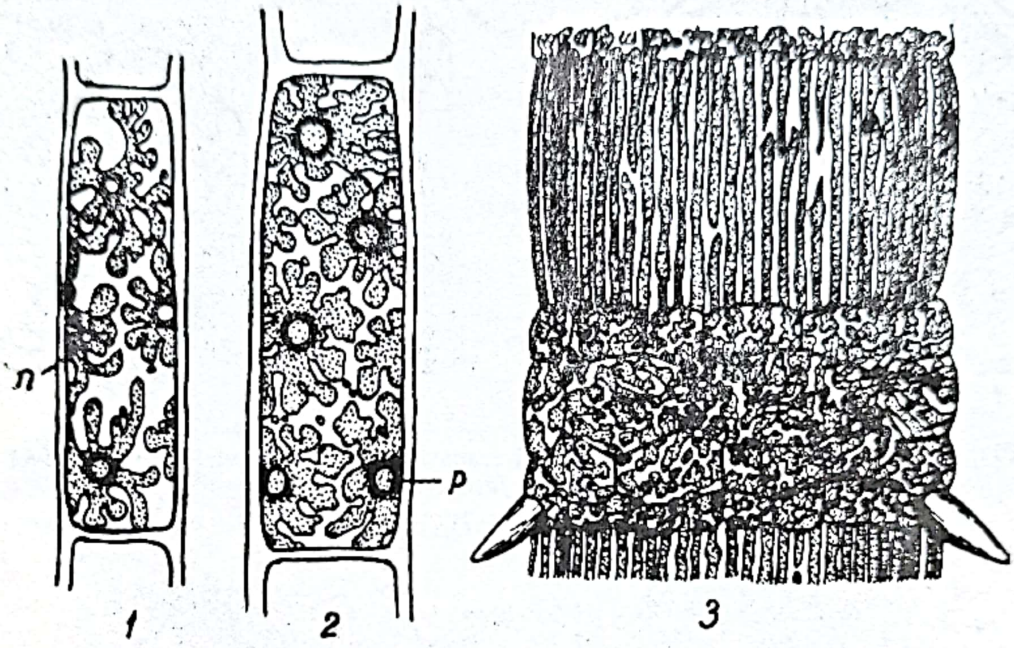


Fig. 15. — Cloroplaste din algele roșii [3].
1, 2 — la *Rhodocorton* sp.; *3* — la *Ceramium* sp.; *n* — nucleu; *p* — pirenoizi.

În aceste condiții, pigmenții carotinoizi și cei ficobilinici îndeplinesc rolul de agenți sensibilizatori ai clorofilei. Ei au capacitatea de a reține radiațiile cu lungime de undă caracteristică spectrelor proprii de absorbție și de a transmite clorofilei energia necesară procesului de fotosinteză.

Tabela 3

Cantitatea de lumină absorbită de apa mării la adîncimea de 10 m [5]

Felul radiației	Lungimea de undă mμ	Cantitatea absorbită %
roșie	671—658	98
portocalie	611—593	92
galbenă	582—571	68
albastră	452—446	32

Celulele algelor roșii au membrana constituită din celuloză și galactani parțial esterificați cu acid sulfuric.

Dezvoltarea talului are loc prin diviziunea celulelor din vîrful filamentului central sau al ramificațiilor laterale [3] (fig. 16).

Reproducerea asexuată se desfăşoară prin intermediul sporilor imobili (aplanospori), iar cea sexuată se prezintă ca un tip special de oogamie. Gametangii masculi sînt denumiţi spermatangi iar cei femeli,

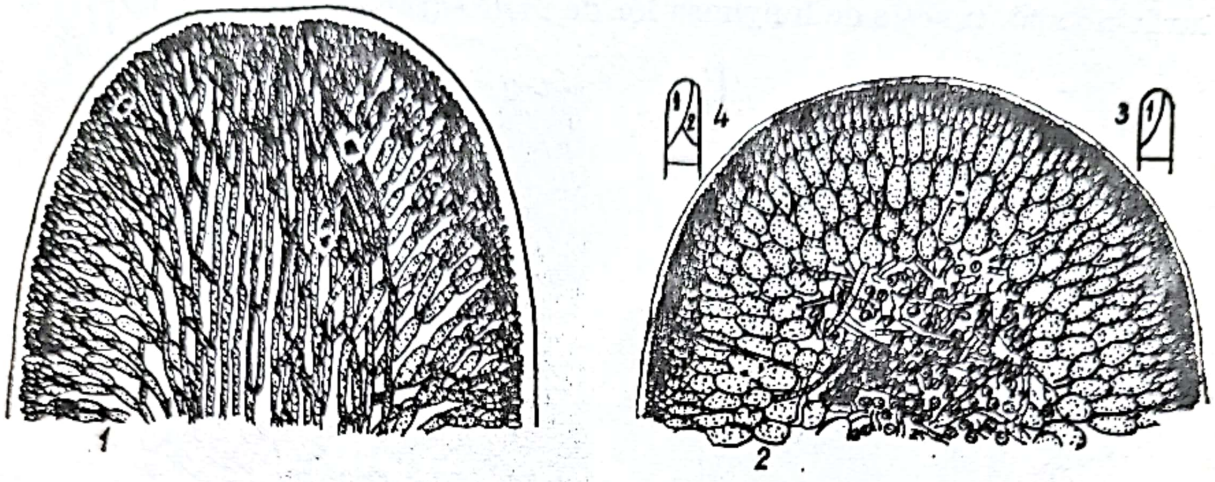


Fig. 16. — Secţiune longitudinală (*1*) şi transversală (*2*) prin vîrful talului algei *Furcellaria fastigiata* [3].
3,4 — Schema diviziunii celulare în vîrful unui filament.

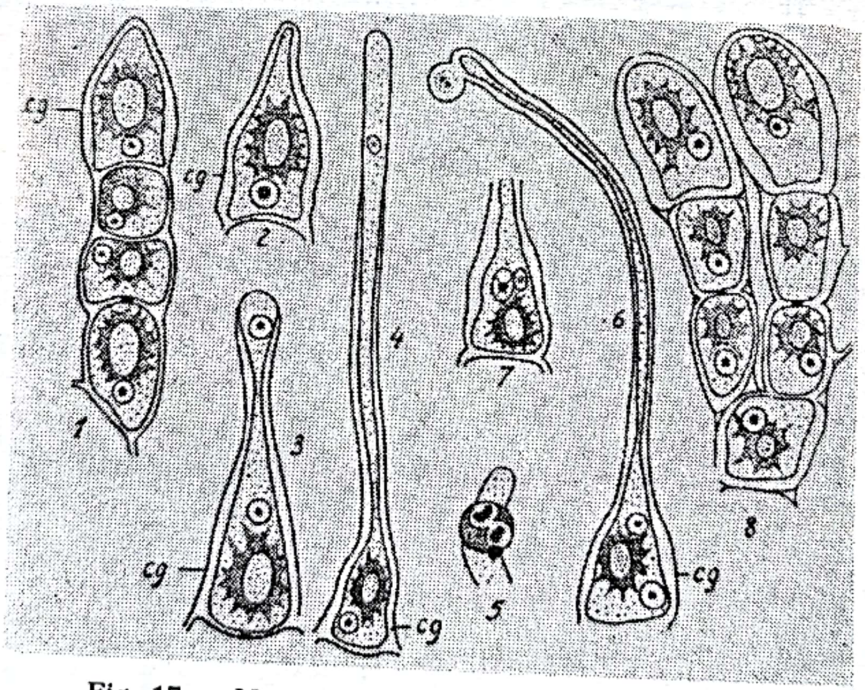


Fig. 17. — Momentele reproducerii sexuate la alga *Nemalion multifidum* [3].
1 — filament tînăr carpogonial tetracelular; *2—4* — dezvoltarea carpogonului; *5* — diviziunea nucleului în spermatangi; *6, 7* — fecundarea; *8* — gonioblast; *Cg* — carpogon.

carpogoni. În urma fecundării se formează zigotul din care se dezvoltă un corp particular — carposporofitul[3] (fig. 17).

1.1.2. Date taxonomice

În mări şi oceane există peste 14 000 de specii de alge sistematizate în clase, ordine şi familii [5].

Deşi clasificarea existentă are la bază culoarea acestor alge, ea coincide cu particularităţile lor de organizare şi reproducere.

Clasa *Cyanophyta* cuprinde cinci ordine şi 20 de familii [3] (tabela 4).

Chlorophytele marine se subdivid în trei ordine [3]. (tabela 5).

Sistematizarea celor aproximativ 2 000 specii de alge brune, care are la bază criteriul tipurilor de alternare a generaţiilor, împarte clasa *Phaeophytelor* în trei grupe de ordine[2,3,6,7], cuprinse în tabela 6[3].

Tabela 4

Date taxonomice referitoare la *Cyanophyte* [3]

Clasa	Ordinul	Familia
Cyanophyta	*Chroococcales*	*Chroococcaceae*
		Entophysalidaceae
	Pleurocapsales	*Pleurocapsaceae*
		Hyellaceae
		Endonemaceae
	Chamaesiphonales	*Dermocarpaceae*
		Chamaesiphonaceae
	Nostocales	*Nostocaceae*
		Rivulariaceae
		Scytonemaceae
	Stigonematales	*Stigonemataceae*

Tabela 5

Date taxonomice referitoare la *Chlorophytele* marine

Clasa	Ordinul	Subordinul	Familia
Chlorophyta	*Ulotrichales*	*Ulvinales*	*Ulvaceae*
			Schizomeridaceae
		Schizogoniiales	*Schizogoniaceae*
	Siphonales		*Caulerpaceae*
			Bryopsidaceae
			Derbesiaceae
			Codiaceae
			Dichotomosiphonaceae
			Phyllosiphonaceae
	Siphonocladales		*Cladophoraceae*
			Valoniaceae
			Dasycladaceae

[5] Koban Tsintaro, Chemistry (Japan), 5, 403 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 6

Date taxonomice referitoare la *Phaeophyta*

Clasa	Grupa de ordine	Ordinul	Familia
Phaeophyta	*Isogeneratae* (Alternarea generaţiilor izomorfe)	*Ectocarpales*	*Ectocarpaceae* *Ralphsiaceae*
		Sphacelariales	*Sphacelariaceae* *Stypocaulaceae* *Cladostephaceae* *Clorristocarpaceae*
		Cutleriales	*Cutleriaceae*
		Tilopteridales	*Tilopteridaceae*
		Dictiotales	*Dyctiotaceae*
	Heterogeneratae (alternarea generaţiilor heteromorfe)	*Chordariales*	*Myrionemataceae* *Elachistaceae* *Corynophlaeaceae* *Chordariaceae* *Spermatichnaceae* *Acrothrichaceae* *Chordariopsidaceae* *Splachnidiaceae*
		Sporochnales	*Sporochnaceae*
		Desmarestiales	*Arthrocladiaceae* *Desmarestiaceae*
		Dictyosiphonales	*Striariaceae* *Giraudiaceae* *Myriotrichiaceae* *Punctariaceae* *Scytisiphonaceae* *Chnoosporaceae* *Dictyosiphonaceae*
		Laminariales	*Chordaceae* *Laminariaceae* *Lessoniaceae* *Alariaceae* *Prolotaxitaceae*
	Cyclosporae	*Fucales*	*Ascoseiraceae* *Durvilleaceae* *Hormosiraceae* *Seirococcaceae* *Fucaceae* *Himanthaliaceae* *Cystoseiraceae* *Sargassaceae*

[6] F. E. Round, *The Biology of Algae*, Edit. Edward Arnold LTD, London, 1965 p. 176 şi 239.

[7] B. Fott, Algenkunde, Veb. Gustav Fischer, Verlag, Jena, 1971, p. 180—187.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 7

Date taxonomice privind *Rhodophytele*

Clasa	Ordinul	Familia
Bangiophyceae	*Porphyridiales*	*Porphyridiaceae*
	Goniotrichales	*Goniotrichaceae*
		Phragmonemataceae
	Bangiales	*Erythrotrichiaceae*
		Bangiaceae
	Compsogonales	*Compsogonaceae*
	Rhodochaetales	*Rhodochaetaceae*
Floridcae	*Nemalionales*	*Acrochaetiaceae*
		Batrachospermaceae
		Lemaneaceae
		Bonnemaisoniaceae
		Helminthocladiaceae
		Chaetangiaceae
	Gelidiales	*Gelidiaceae*
	Cryptonemiales	*Dumontiaceae*
		Corallinaceae
		Grateloupiaceae
		Endocladiaceae
		Callymeniaceae
	Gigartinales	*Nemastomaceae*
		Gracillariaceae
		Plocamiaceae
		Sphaerococcaceae
		Furcellariaceae
		Solieriaceae
		Rissoellaceae
		Rhodophyllidaceae
		Phyllophoraceae
		Gigartinaceae
	Rhodymeniales	*Rhodymeniaceae*
	Ceramiales	*Ceramiaceae*
		Delesseriaceae
		Dasyaceae
		Rhodomelaceae

Rhodophytele cuprind 11 ordine cu 50 de familii grupate în 500 de genuri cu aproape 4 000 de specii (tabela 7)[3].

Prezentarea acestor date sumare referitoare la morfologia, anatomia, reproducerea şi sistematizarea algelor marine, are drept scop familiarizarea cu aceste noţiuni. Problemele enunţate, departe de a fi epuizate, pot constitui de fapt, obiectul unei lucrări mult mai ample.

1.1.3. Biologia şi distribuţia geografică mondială a algelor marine

Algele albastre trăiesc izolate sau sub formă de colonii în apele marine şi dulci (în special cele necurgătoare), pe soluri umede sau stînci. Este interesant de remarcat existenţa unor specii care trăiesc în apele termale cu temperaturi de pînă la 87°C [1].

Scanned with OKEN Scanner

Algele verzi domină centura mediolitorală a mărilor temperate, în timp ce algele brune sînt caracteristice infralitoralului. În această zonă algele brune şi roşii interferă ca dominanţă, ultimele devenind elemente caracteristice pe măsura creşterii adîncimii. Astfel, în etajul inferior al sistemului litoral, algele roşii sînt singurele macrofite cu caracter permanent ce domină calitativ şi cantitativ [8].

Majoritatea algelor brune trăiesc în mări şi oceane, de preferinţă în ape reci, unde alcătuiesc adevărate cîmpuri subacvatice. Dacă la unele *Laminariaceae* (ex. sp. *Macrocystis*) talul algei poate să plutească pe apă cu ajutorul unor vezicule (existente la baza fiecărui filoid), la altele el se prezintă sub forma unor „arbori" de circa 4 m înălţime (ex. sp. *Lessonia*).

Fucaceele formează tufe solitare la adîncimi mari şi în ape mai calde, sau acoperă în fîşii late ţărmurile nordice stîncoase. Aici, ele alcătuiesc „tapete" colorate foarte caracteristice pentru perioada de reflux marin. Talul lor ramificat este prins pe stîncile din apa mării, prin crampoane fixatoare (discuri cu rizoizi).

Algele roşii se găsesc pe fundul mărilor şi oceanelor la adîncimi mai mari (circa 120 m)[1]. Cîmpurile întinse pot creşte chiar în umbra desişurilor de alge brune.

Specia *Chondrus crispus*, cunoscută sub denumirea de „muşchi irlandez", „ceilonez" sau „chinezesc", funcţie de locurile în care s-a identificat, creşte alături de algele de tipul *Gigartina stellata*, *Porphyra* (*-umbilicalis*,*-tenera* şi *-rubens*) care conferă o culoare roşie slabă straturilor de apă. De asemenea, trebuie amintită si specia *Rhodymenia palmata* denumită şi „centura lui Neptun" datorită talului care ia formă de panglică, prezentă alături de alga brună, *Laminaria cloustonii* [8].

Majoritatea algelor sînt autotrofe, cu excepţia a cîtorva heterotrofe (parazite şi saprofite) sau numai epifite pe alte plante marine [4].

Răspîndirea pe verticală a algelor marine caracteristică coastelor Scoţiei prezintă cîteva aspecte deosebit de interesante [8] (fig. 18). Astfel, în zona superioară se întîlnesc specii din clasa *Phaeophytelor*.

Plantele mici (ex. *Pelvetia canniculata*) sînt urmate de altele mai mari (ex. *Fucus spiralis*) fixate de pietre prin rizoizi. Deasupra liniei de reflux se dezvoltă alte specii de alge brune (ex. *Ascophyllum*, *Fucus serratus*). Acestea au plutitori care le asigură verticalitatea necesară apropierii de suprafaţa apei, unde creşte intensitatea luminii solare. La o adîncime mai mare se întîlnesc alge de tipul *Laminaria*.

În jumătatea inferioară a zonei de reflux se constată prezenţa speciilor *Chondrus crispus*, *Gigartina stellata*, *Porphyra* sp., *Rhodymenia palmata* şi *L. cloustonii* [8].

Această lume vegetală, diversificată şi interesantă, alcătuită din alge albastre, verzi, brune şi roşii, nu cunoaşte graniţe rigide. Deşi din cele expuse mai sus rezultă o preferinţă certă a acestor plante în distri-

---

[8] V. Chapman, *Morskie vodorosli i ih ispolizovanie*, trad. din limba engleză, Moscova, 1950.

buţia pe verticală, nu este exclusă totuşi prezenţa concomitentă în aceeaşi zonă a unor specii de alge din clase diferite.

Cantităţi importante de plante macrofite, ce predomină practic la anumite adîncimi, pot fi recoltate direct din apă, aduse de valuri pe uscat, sau accesibile în perioada de reflux (în regiunile cu maree).

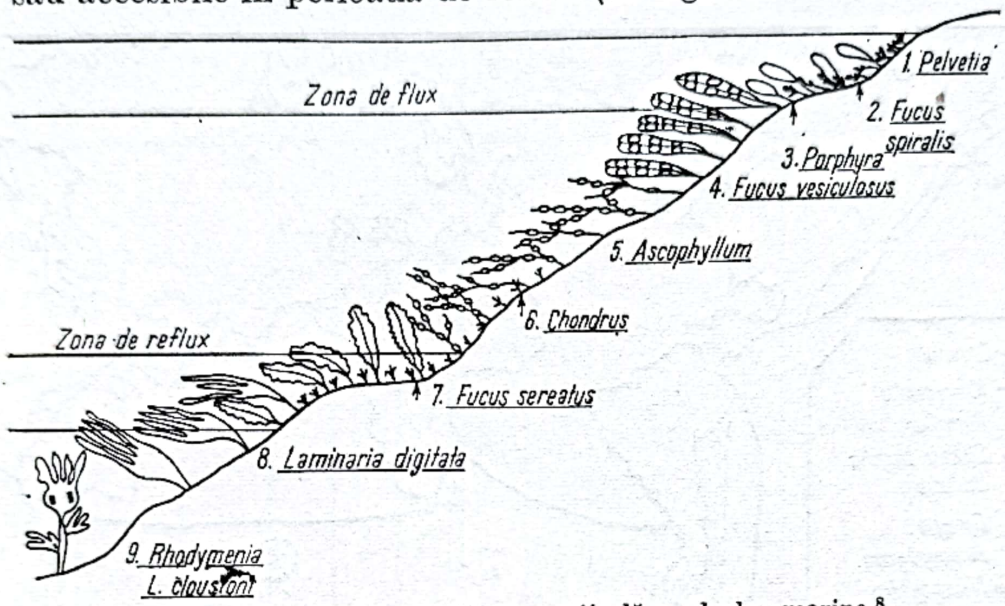


Fig. 18. — Distribuţia zonală, pe verticală a algelor marine [8].

Distribuţia geografică constituie încă un subiect de investigaţii. Unele încercări de definire a ariilor de răspîndire, sînt semnalate în anul 1952 la primul Congres internaţional asupra algelor marine [9]. Din cartografierile efectuate pînă în prezent (fig. 19 şi 20) se constată preferinţa

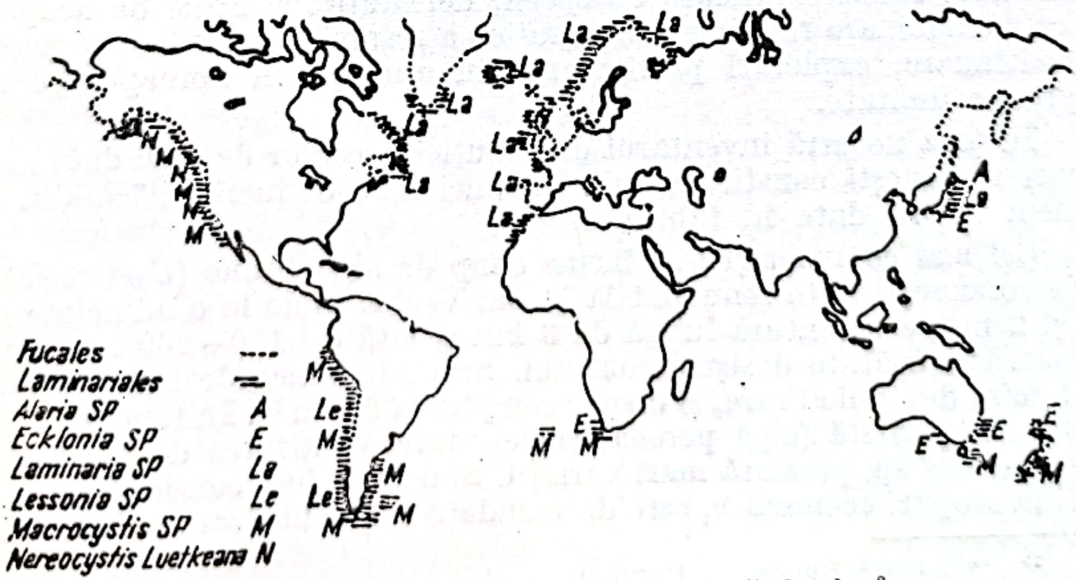


Fig. 19. — Distribuţia geografică a unor specii de alge [8].

[9] E. Cerma, Boll. Soc. Adriat. Sci. Trieste, 56, 97 (1968).

lor pentru mările situate în zonele reci şi temperate [9,10]. Astfel, alge gigant, de tipul *Macrocystis pyrifera* şi *Nereocystis luetkeana*, cresc abundent în Oceanul Pacific şi de-a lungul coastelor Americii meridionale, unde se recoltează anual cîteva mii de tone pentru valorificarea alginaţilor.

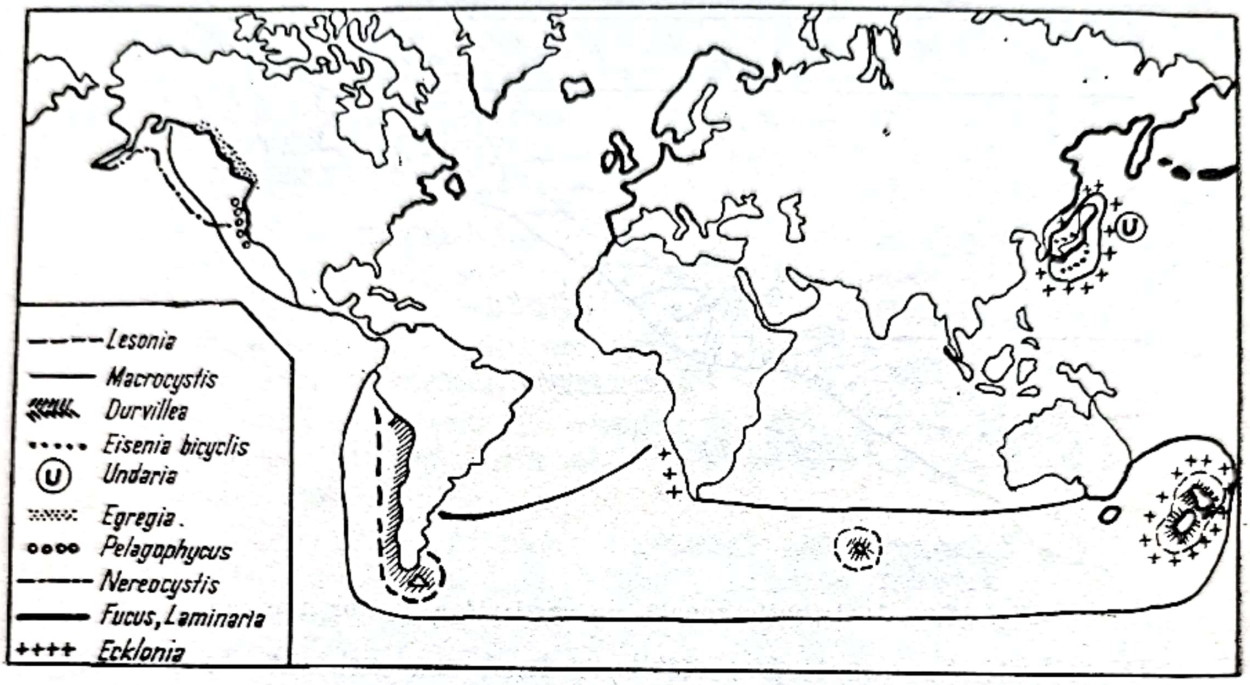


Fig. 20. — Ariile de răspîndire ale unor alge brune[9].

Datele referitoare la repartiţia algelor trebuie privite numai ca pur orientative. Marea varietate de specii, densitatea şi ariile de acoperire, fac ca o examinare riguroasă cartografică a resurselor mondiale să necesite în continuare, explorări particulare din aproape în aproape, pe zone geografice limitate.

În ţara noastră inventarul distribuţiei speciilor de alge de-a lungul coastei româneşti constituie obiectul unei serii de lucrări [11–13], din care reţinem cîteva date în tabela 8.

Cel mai compact şi mai întins cîmp de alge brune (*Cystoseira*) din apele româneşti, este semnalat la Vama Veche, unde la o adîncime între 0,5 şi 2 m, pe o centură lungă de 3 km şi lată de 150—200 m, plantele formează adevărate desişuri continui. Sub adîncimea de 2 m tufele de *Cystoseira* devin mai rare, şi dispar complet la 5,5 m [13]. În funcţie de locul aglomerării, vîrstă (algă perenă) şi densitate, cantitatea de biomasă/m², de *Cystoseira* sp. prezintă mari variaţii. Singurul cîmp considerat exploatabil în scopuri economice, este deocamdată cel identificat la Vama Veche

[10] * * * CIBA Rundschau 1969/1, prospect.
[11] H. V. Skolka, Rev. Roum. de Biol. Ser. de Bot., **14**, 363, (1969).
[12] I. Tarnavschi, M. Olteanu, Stud. şi cercet. biol. ser. biol. veg., **10**, 269, 317 (1958).
[13] G. I. Müller, H. V. Skolka, N. Bodeanu, Hidrobiologia, **10**, 279 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8

Răspîndirea algelor macrofite de-a lungul litoralului românesc al Mării Negre [11]

Specia	Sulina	Lipati	Midia	Mamaia	Agigea	Eforie N.	Eforie S.	Tuzla	Costineşti	Comorova	Mangalia	Vama veche	Bazine portuare
Chlorophyta													
Ulotrichaceae													
Ulothrix pseudoflacca Wille.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–
Chaetophoraceae													
Entocladia viridis Reinke	–	–	+	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–
Ulvaceae													
Enteromorpha clathrata (Bath) J. Ag.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+
E. compressa (L) Grev.	–	–	–	+	–	–	–	+	–	–	–	–	+
E. flexuosa (Wulf) J. Ag.	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+	–	+
E. intestinalis (L.) Link	–	–	+	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+
E. linza (L) J. Ag.	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
E. marginata J. Ag.	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
E. prolifera (O. Müll) J. Ag.	–	–	+	–	+	–	–	–	+	–	+	+	+
E. torta (Hert.) Reinb.	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ulva lactuca L.	–	–	–	+	+	–	–	–	+	+	+	+	–
U. rigida Ag.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+
Cladophoraceae													
Chaetomorpha aërea (Dillw) Kütz	–	–	–	+	+	–	–	–	+	–	+	+	+
Ch. crassa (Ag.) Kütz	–	–	–	–	+	–	+	–	+	+	+	+	+
Ch. linum (Müll) Kütz	–	–	–	+	+	–	+	+	+	+	–	+	–
Rhisoclonium tortuosum (Dillw)	–	–	+	–	–	+	+	–	–	–	–	+	–
Cl. liniformis Kütz	–	–	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	–
Cl. lactivirens (Dillw.) Kütz.	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–
Cl. sericea (Huds.) Kütz	–	–	+	+	+	–	+	–	+	+	+	+	+
Cl. vadorum (Aresch.) Kütz	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
Bryopsidaceae													
Bryopsis plumosa (Huds.) Ag.	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Vaucheriaceae													
Vaucheria dichotoma (L.) Ag.	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+	–	+

Tabela 8 (continuare)

Specia	Sulina	Lipati	Midia	Mamaia	Agigea	Eforie N.	Eforie S.	Tuzla	Costineşti	Comorova	Mangalia	Vama veche	Bazine portuare
Phaeophyta													
Ectocarpaceae													
Pylaiella littoralis (L.) Kjellm	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	−	+
Ectocarpus confervoides (Roth).	−	+	+	−	−	+	+	−	+	−	+	+	+
E. siliculosus (Dilln). Lunb.	+	−	+	+	+	−	−	−	−	−	−	−	−
Phaeostroma bertholdii Kuck	−	−	−	+	+	−	−	−	−	−	−	+	−
Chordariaceae													
Corymophalea umbellata (Ag.) Kütz	−	−	−	−	−	−	−	−	−	+	−	−	−
Sphacelariaceae													
Sphacelaria cirrhosa (Roth.) Ag.	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	−
Cladostephus verticillatus. (Lightf.) Ag.	−	−	−	−	−	−	+	−	−	−	+	+	−
Scytosiphonaceae													
Scytosiphon lametarius (Lyngb.) J. Ag.	−	−	+	+	−	−	+	−	+	−	+	+	−
Petalonia zorterifolia (Reinke) Küntze	−	−	−	−	−	+	−	−	−	−	−	−	−
P unctariaceae													
D esmotricum undulatum (J. Ag.) Reinke	−	−	−	−	−	+	+	−	−	−	−	−	−
Striariaceae													
Stictyosiphon adriaticus (Kütz)	−	−	+	+	+	+	+	−	−	−	+	−	−
Sargassaceae													
Cystoseira barbata (Good et Wood)	−	−	+	+	+	+	+	−	+	+	+	+	−
C. bosphorica Sauk	−	−	−	−	+	−	+	−	−	−	+	+	−
Rhodophyta													
Goniotrichaceae													
Goniotricum elegans (Chauv.) Le. Jolis	−	−	−	−	+	+	+	+	+	+	+	+	−
Erythrotrichiaceae													
Erythrotrichia bertholdii Batters	−	−	−	−	+	+	+	−	−	−	+	+	−

Tabela 8 (continuare)

Specia	Sulina	Lipati	Midia	Mamaia	Agigea	Eforie N.	Eforie S.	Tuzla	Costineşti	Comorova	Mangalia	Vama veche	Bazine portuare
E. carnea (Dillw.) J. Ag.	–	–	–	–	–	–	+	–	–	+	–	+	–
Bangiaceae													
Bangia fuscopurpurea (Dillw.) Lyngb	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Porphyra leucostatica Thur.	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Acrochaetiaceae													
Kylinia parvula (Kylin) Kylin	–	–	+	+	+	–	+	–	–	–	+	+	–
Acrochaetium daviesii (Dillw.) Näg	–	–	+	–	–	–	–	–	–	–	+	+	–
A. thuretii (Born) Cooll. et Herv.	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Hildebrandtiaceae													
Hildebrandtia prototypus Nardo	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Corallinaceae													
Dermatolithon cystoseirae (Hauck)	–	–	–	+	–	–	+	–	+	+	+	+	–
D. pustulatum (Lamour)	–	–	–	+	–	–	+	–	+	+	–	–	–
Melobesia farinoda Lamour	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Corallina mediterranea Aresch	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	–
Phyllophoraceae													
Phyllophora brodiaei (Turn.) J. Ag.	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ph. membranifolina (Good et Wood) J. Ag.	+	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Ph. nervosa (D.G.) Grev.	+	–	–	+	–	–	–	–	+	+	–	+	–
Champtaceae													
Lamentaria clavellosa (Turn.) Gail	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–
Ceramiaceae													
Antithamnion cruciatum (Ag.) Neag	–	–	–	+	+	–	–	+	+	+	+	+	–
Ceramium circinatum (Kütz.) J. Ag.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+	+	–
C. corticatum Kylin	–	–	+	+	+	–	–	+	+	+	+	+	+
C. diaphanum (Lightf) Roth.	+	–	+	+	+	–	–	+	+	+	+	+	+
C. elegans Duchez	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	–

Tabela 8 (continuare)

Specia	Sulina	Lipati	Midia	Mamaia	Agigea	Eforie N.	Eforie S.	Tuzla	Costineşti	Comorova	Mangalia	Vama veche	Bazine portuare
C. pedicellatum (Duby) J. Ag.	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	—
C. rubrum (Huds.) Ag.	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
C. secundatum Lyngle	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
Callithamnion corymbosum (I.E. Smith.) Lyngle.	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
C. granulatum (Ducl.) Ag.	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Dasyaceae													
Dasya pedicellata (Ag.) Ag.	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rhodomelaceae													
Polysiphonia brodiaei (Dillw)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	+	—
P. denudata (Dillw.) Kütz	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	—	+	—
P. elongata (Huds.) Karv.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
P. opaca (Ag.)Zanard	—	—	—	+	+	+	+	+	+	+	+	+	—
P. sanguinea (Ag.) Zanard	—	—	—	+	+	—	—	—	+	—	—	+	+
P. spinulosa Grev.	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—	—	+	—
P. subulifera (Ag.) Harv.	—	—	—	+	+	—	—	—	+	—	—	+	—
Pterosiphonia pennata (Roth.) Falkenb.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	+	—
Lophosiphonia obscura Ag. Falkenb.	—	—	—	+	+	—	+	+	+	+	+	+	—
Laurencia coronopus J. Ag.	—	—	—	+	+	—	+	—	+	+	+	+	—
L. obtusa (Huds.) Lamour.	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	+	—
L. pennatifida (Gmel.) Lamour.	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	+	—

care poate oferi o biomasă brută de 9,400 kg/m², corespunzător la 4,300 kg substanţă uscată (46,5 %).

Aici, algele ce n-au suferit de pe urma intemperiilor, au o vîrstă de 4—5 ani şi în consecinţă ating dimensiuni de 1,40 m. Greutatea maximă semnalată pînă astăzi, la noi în ţară, pentru un singur tal cu o lungime de 1,23 m, este de 1,230 kg.

Dintre algele roşii se remarcă prezenţa celor de tipul *Phyllophora* (circa 40 de specii). În partea de nord-est a Mării Negre se semnalează suprafeţe întinse (7 200—10 000 km²)[14,15a], ale căror cantităţi disponibile pentru recoltare sînt practic inepuizabile.

---

[14] N. Awerkiew, *Über die Gewinnung von Iod der roten* Phyllophora, C.I. 125, 1929.
[15a] A. A. Kalughina, *Raspredelenie bentosa i biologhiia donnih jivotnih v iujnih moriah*, Edit. Naukova Dumka, Kiev, 1966, p. 112—130.

Scanned with OKEN Scanner

După date mai noi, suprafaţa determinată a cîmpului de *Phyllophora* este de 10 925 km² iar biomasa brută a întregii rezerve de alge este de 9 611 000 tone, din care *Phyllophora nervosa* singură reprezintă 4 136 000 tone. Această ultimă specie este totodată singura răspîndită pe întreaga suprafaţă a cîmpului. În urma prospecţiunilor întreprinse de cercetătorii români, s-au putut delimita două cîmpuri mari de *Phyllophora* compacte, exploatabile. Primul cîmp, cu o suprafaţă de circa 31 km², se află în perimetrul punctului determinat de coordonatele 45°20′, 30°30′. În cadrul acestui cîmp predomină *Ph. brodiaei* în proporţie de peste 80%, gradul de abundenţă al vegetaţiei fiind IV (85 t/ha), la o adîncime ce variază între 34 şi 43 m. Cel de-al doilea cîmp important este mult mai mare (176 Mm²), cu o formă neregulată, ce poate fi circumscris prin următoarele puncte de intersecţie a coordonatelor: 45°44′, 30°33′; 45°46′, 30°46′; 45°38′, 31°04′; 45°30′, 30°47′; 45°37′, 30°47′. În cadrul acestui cîmp vegetaţia este mai eterogenă. *Ph. nervosa* domină în partea sa nordică iar *Ph. brodiaei* în sud. Gradele de abundenţă a vegetaţiei sînt III şi IV, ultimul fiind predominant. Biomasa determinată de alge variază între 16 şi 86 t/ha [15b].

Studiile asupra populaţiei algale de pe litoralul românesc continuă, oferind astfel baza informativă şi ştiinţifică pentru o judicioasă valorificare a resurselor naţionale.

1.1.4. Algocultura

În procesul de fotosinteză, algele utilizează energia solară cu un randament dublu faţă de cel înregistrat la plantele terestre [16]. În afară de aceasta, plantele subacvatice sînt foarte răspîndite datorită capacităţii de adaptare la mediu şi înmulţirii rapide.

În scopul asigurării unor cantităţi mari de alge se perfecţionează utilajul de recoltat şi în paralel se începe cultivarea unor specii în golfurile liniştite şi puţin adînci [16]. Metodele care se aplică sînt variate, bazate pe procedee foarte simple sau mai complexe. De exemplu, pentru cultivarea speciei *Gelidium*, destinată izolării agarului, se folosesc golfurile mici, artificiale sau naturale, placate cu dale de piatră. Dintre aceste dale, unele sînt acoperite cu specii de *Gelidium*, aduse din locurile în care planta creşte din abundenţă. Cultivatorii transplantează numai materialul nou format, pentru a asigura o distribuţie uniformă a plantelor şi înlătură speciile străine care apar în cultura de *Gelidium*.

În Japonia, peste 50 000 de familii se îndeletnicesc cu cultura algei roşii *Porphyra tenera*, care creşte pe suprafeţe întinse (220 km²). Această specie, ce preferă locurile liniştite, se găseşte fixată pe lemne, pietre sau alte alge din mediul acvatic. Planta, uşor adaptabilă la salinitatea apei, are posibilitatea să-şi mărească în mod continuu arealul de răspîndire.

[15b] M. C. Băcescu, G. I. Müller, M. T. Gomoiu, *Ecologie marină*, vol. IV, Edit. Academiei, Bucureşti, 1971, p. 102.

[16] Al. Ionescu, *Lumea algelor*, Edit. ştiinţifică, Bucureşti, 1972.

Pentru cultivarea ei, se aleg zone cu adîncimi cuprinse între 0,15 şi 1 m, pe al căror fund mîlos se plantează beţe de bambus (aşa-numitele „hibi") ce servesc drept suport pentru sporii de *Porpyhra*. Astfel, apar adevărate cîmpuri de cultură (în limba japoneză „sudate") care se recoltează după două luni de la „însămînţare" [16].

Un exemplu de procedeu mai complex de cultură a algelor este utilizat în R.P.D. Coreeană, pentru creşterea speciei *Undaria pennatifida*.

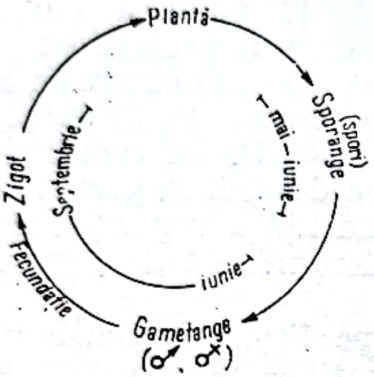


Fig. 21. — Ciclul vegetativ al algei *Undaria pennatifida*

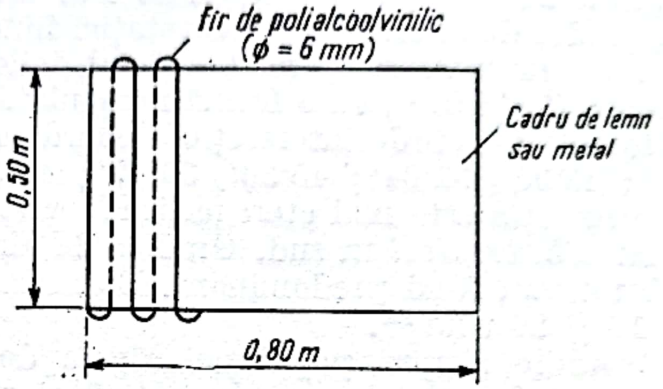


Fig. 22. — Cadru cu fir de polialcoolvinilic pentru fixarea sporilor [17].

Cultivarea plantei, ce urmăreşte ciclul vegetativ normal (fig. 21), este condusă în trei etape distincte: în vase de laborator, în bazine şi în mare [17].

Cînd sporangii ajung la maturitate, ei se recoltează şi se usucă, în absenţa luminii la temperatura mediului ambiant, timp de 1—2 ore. După aceste operaţii executate în scopul unei eficiente sporulaţii, sporangii se introduc împreună cu materialele de fixare pentru elementele reproducătoare (fire de polialcoolvinilic sau benzi de cauciuc) în vase cu apă de mare (fig. 22).

Timpul necesar pentru expulzarea totală a sporilor şi fixarea lor pe suportul artificial existent, este de 30 şi respectiv 120 minute.

Ulterior, ciclul „spori-plantă tînără" se conduce în bazine, cu o adîncime de 0,80 m. Aici, apa de mare nu se schimbă timp de 2—3 zile, deoarece sporii în prima perioadă (pînă la apariţia gametangilor) sînt caracterizaţi printr-o sensibilitate accentuată la modificarea condiţiilor de mediu.

Cînd are loc diferenţierea gametangilor, apa se schimbă la 3—7 zile, iar intensitatea luminii se reglează la 20—50 lucşi.

Etapele de la gametofit la plantă tînără se conduc într-un timp determinat (circa o jumătate de lună).

---

[17] Chung Sin Giun, Comunicare personală.

În mediul de cultură se adaugă complecşi ai răşinilor ureoformaldehidice cu unele microelemente, în scopul unei dezvoltări eficiente şi armonioase.

Procesul de evoluţie se urmăreşte microscopic. La apariţia algelor tinere, firul de polialcoolvinilic se desfăşoară de pe cadru şi se introduce în mare (fig. 23 *a*), la o adîncime dependentă de condiţiile de iluminare (18—20 lucşi).

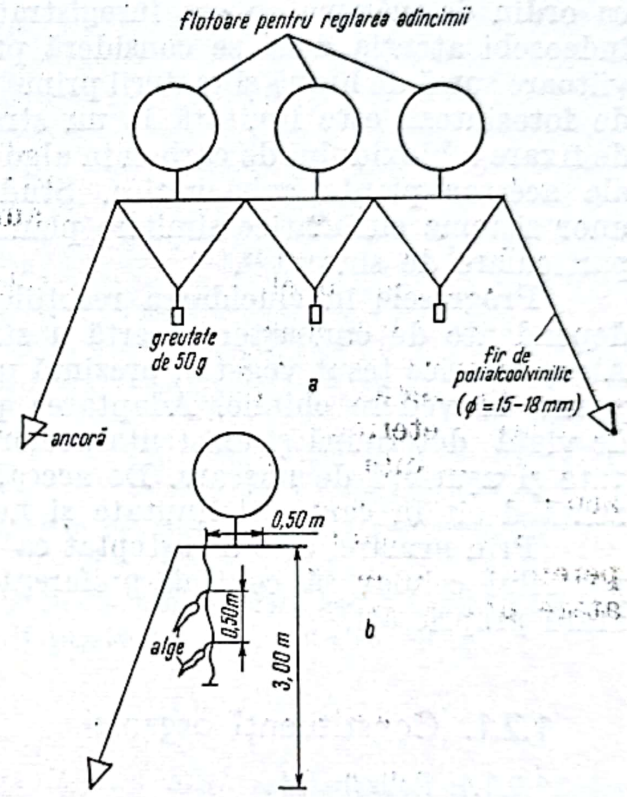


Fig. 23. — Modul de dispunere a firelor suport [17].

a — pentru plante microscopice; *b* — pentru alge cu lungimea mai mare de 1 cm.

Cînd plantele ating lungimea de 1 cm (aproximativ după 7 zile) firul-suport se ridică la suprafaţă (pentru intensificarea iluminării) şi algele se răresc, astfel ca între ele să existe o distanţă de 0,50 m (fig. 23 *b*).

Cantitatea de plante umede recoltate de pe un fir-suport este de aproximativ 10—15 kg.

Alte metode de cultivare a algelor presupun construirea unor bazine speciale legate direct cu marea. Acestea sînt căptuşite cu pietriş sau nisip (funcţie de particularităţile speciei) şi prevăzute cu instalaţii de condiţionare (aerisire, primenirea apei, reglarea iluminării si temperaturii).

Ca un început, se semnalează şi în ţara noastră experimentările privind cultura unor alge microfite pe litoralul Mării Negre [18].

Datele analizate subliniază pe de o parte, importanţa culturilor de alge pentru asigurarea unor cantităţi considerabile de biomasă uşor

[18] a. Al. Ionescu, Studii şi cercet. biol. ser. bot., **20**, 143 (1968); b. M. Celan, Importanţa economică a algelor, Rev. St. V. Adamachi, **1**, 86 (1943).

Scanned with OKEN Scanner

recoltabilă, iar pe de altă parte, posibilitatea de ameliorare a speciilor prin selecţia unor macrofite de mare productivitate.

1.2. Compoziţia chimică a algelor marine

Cantitatea mare de carbon fixată de alge prin fotosinteză, comparabilă ca ordin de mărime cu cea înregistrată pentru plantele terestre, atrage îndeosebi atenţia dacă se consideră produsele mărilor şi oceanelor ca o viitoare sursă de hrană şi materii prime pentru omenire. În apă, activitatea de fotosinteză este limitată la un strat de suprafaţă. Modul complicat de fixare a bioxidului de carbon în alge este propriu proceselor metabolice ale acestor plante subacvatice. Studiile efectuate confirmă prezenţa unor sisteme enzimatice similare plantelor terestre şi existenţa unor căi particulare de sinteză [19].

Progresele în elucidarea reacţiilor de biosinteză în macrofite sînt dependente de cunoaşterea certă a structurii chimice a constituenţilor. Alga, ca orice ţesut vegetal, prezintă un complex de compuşi, diverşi din punct de vedere chimic. Adaptarea plantelor subacvatice la condiţiile de viaţă determină şi existenţa acelor componenţi care conferă flexibilitate şi uşurinţă de mişcare. De aceea, de exemplu, lignina nu este prezentă decît în cantităţi limitate şi numai în anumite specii de alge [20].

Prin urmare, este de aşteptat ca substanţele care intră în structura peretelui celular să conţină preferenţial compuşii capabili să imprime atare proprietăţi.

1.2.1. Constituenţi organici

1.2.1.1. Polizaharide

Algele marine conţin polizaharide comune plantelor terestre (ex. celuloza, mananul, xilanul) sau particulare (ex. acidul alginic, laminarina, fucoidina, agarul, carrageenul), ce îndeplinesc în plante funcţii structurale sau fiziologice. Deşi importanţa poliozelor specifice creşte mereu, cunoştinţele referitoare la structura lor chimică sînt totuşi reduse [21]. Această situaţie se datoreşte pe de o parte, dificultăţilor apărute, la separarea din amestecuri şi analiza polizaharidelor, iar pe de altă parte compoziţiei variabile a acestora, funcţie de anotimpul de recoltare.

Se subliniază că monozele de tipul : L-galactoză, 3,6-anhidro-D-galactoză, 3,6-anhidro-L-galactoză, L-fucoză, acizii D-manuronic şi L-guluronic (fig. 24) ce intră în structura polizaharidelor, sînt proprii algelor marine.

---

[19] L. E. Hirst, Proc. of the Chem. Soc., **1958**, 177 (1958).
[20] R. Ripa, L. M. Barquez, Scientia, **34**, 36 (1967).
[21] E. Teuscher, Biol. Rundsch., **5**, 1 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

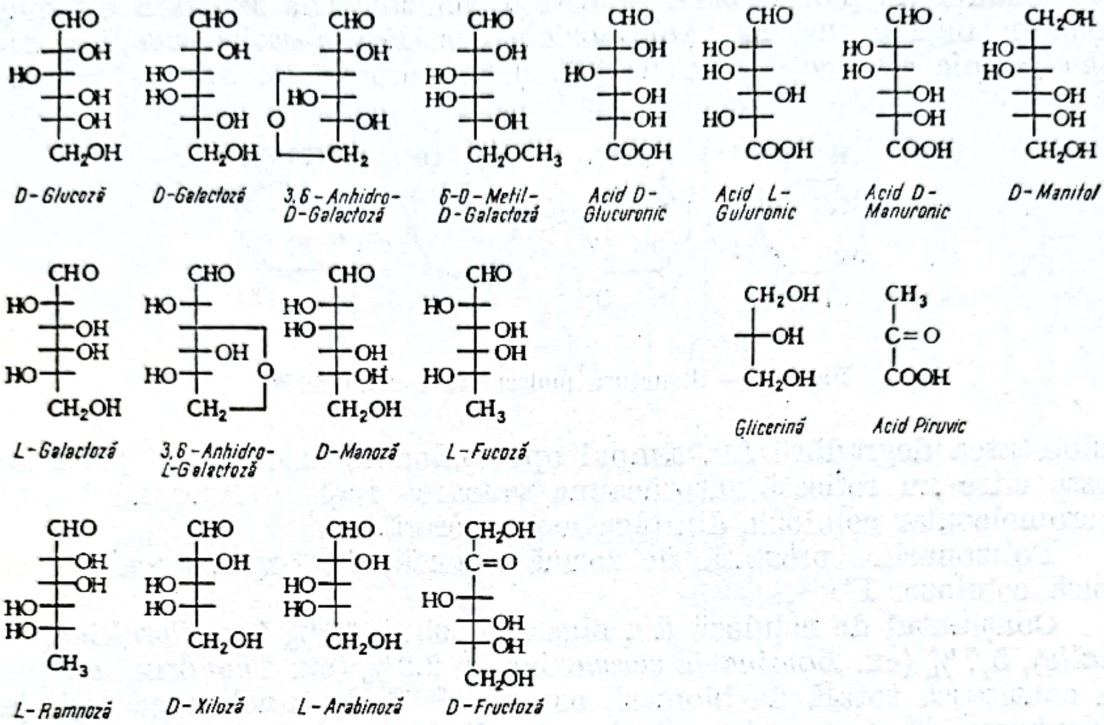


Fig. 24. — Unităţi structurale prezente în polizaharidele din algele marine [21].

Unele polioze conţin unităţi structurale esterificate cu acid sulfuric. În cîteva cazuri, conţinutul de sulf poate ajunge pînă la 30 %.

1.2.1.1.1. Polizaharide omogene

1.2.1.1.1.1. *Polizaharide alcătuite din hexoze.* Majoritatea polizaharidelor din algele marine intră în compoziţia peretelui celular. Aceşti compuşi macromoleculari naturali sînt prezenţi sub formă amorfă sau cristalină, alcătuind matricea şi respectiv componenta fibrilară a membranelor celulare. Matricea este solubilă în apă rece şi fierbinte sau în alcalii (ex. hidroxid de potasiu, 4 N) şi, în consecinţă, poate fi îndepărtată prin unul din aceste tratamente. Componenta fibrilară rămîne nesolvită şi reprezintă de fapt scheletul peretelui celular. Fibrilele sînt dispuse fie în paralel în mai multe straturi, fie sub forma unui ţesut împîslit neregulat.

Celuloza din alge este constituită, ca şi cea din plantele superioare, din resturi de D-glucopiranoză unite 1,4-β-glicozidic (fig. 25). Această concluzie se bazează pe rezultatele experimentale recente, obţinute prin intermediul metodelor fizice (cromatografia gaz-lichid, spectroscopia de masă şi RMN) şi chimice (acetoliza şi izolarea celobiozei şi celotriozei)[22].

[22] J. N. C. Whyte, J. R. Englar, Canad. J. Chem., 49, 1302 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de polimerizare al acestei polizaharide separate din unele specii de alge brune (ex. *Laminaria* sp. şi *Fucus vesiculosus*)[23] şi roşii (*Rhodymenia pertusa*)[22] este de 160 şi respectiv 120. Avînd în vedere

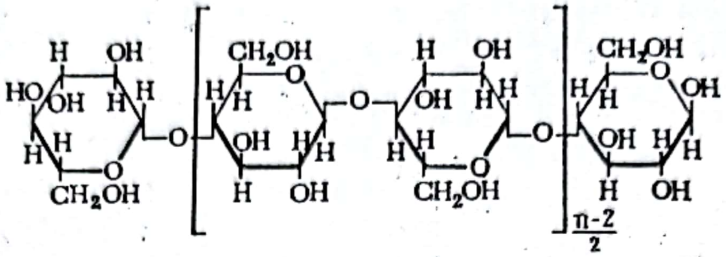


Fig. 25. — Structura moleculară a celulozei [26].

posibilitatea degradării din timpul operaţiilor de extracţie şi purificare, aceste cifre nu reflectă întotdeauna valoarea reală a lungimii lanţului macromolecular celulozic din alga neprelucrată [23].

Polizaharida prezintă fie formă amorfă, fie organizarea caracteristică celulozei I [24,25].

Conţinutul de celuloză din alge reprezintă 15% (ex. *Corallina officinalis*), 5,7% (ex. *Laminaria saccharina*) şi 2,2% (ex. *Chondrus crispus*), din cantitatea totală de biomasă uscată [24,26–29]. La unele alge roşii (ex. *Iridophyceae*)[30] şi verzi (ex. *Codium fragile*)[31] nu se semnalează prezenţa acestei polizaharide.

Celuloza constituie în majoritatea algelor componenta fibrilară din peretele celular, îndeplinind rolul de schelet.

Glucanii, prezenţi în algele roşii şi verzi, sînt constituiţi din resturi de D-glucopiranoză legate 1,4-α-glicozidic, asemănător amidonului din plantele terestre (fig. 26). La polizaharida din alga *Dunaliella bioculata* analogia este evidentă. Compusul macromolecular existent în această specie este alcătuit din 13% amiloză şi 87% amilopectină cu ramificaţii formate din 15—16 resturi de D-glucoză [21].

Un glucan similar din punct de vedere chimic cu amilopectina şi glicogenul, este amidonul de Florida [32]. Acesta se găseşte în algele roşii *Dilsea edulis*, *Constantinea subulifera* şi *Rhodymenia pertusa*. Unităţile D-glucopiranozice se leagă 1,4-α-glicozidic, iar în punctele de ramificare 1,6-α-glicozidic. Pînă în prezent nu s-au identificat molecule neramificate.

---

[23] E. Percival, A. G. Ross, J. Chem. Soc., **1949**, 3041 (1949).
[24] J. Schurz, Natur Wissenschaften, **40**, 4, 38 (1953).
[25] E. Percival, A. G. Ross, Nature, **162**, 895 (1948).
[26] E. Otto, H. M. Spurlin, *Cellulose and Cellulose Derivatives. Part. I*, Intersci. publ., N. Y., 1954, p. 9.
[27] J. Cronshow, A. Meyers, R. D. Preston, Biochim. Biophys. Acta, **27**, 89 (1958).
[28] R. D. Preston, E. Nicolai, R. Reed, A. Millard, Nature, **162**, 665 (1948).
[29] R. D. Preston, E. Nicolai, R. Reed, A. Millard, J. Cronshow, Nature, **181**, 248 (1958).
[30] O. J. Schmid, Bot. Marina, **1**, 54, 94 (1959).
[31] R. A. Lewin, J. Gen. Microbiol., **19**, 87 (1958).
[32] V. C. Barvy, G. T. Halsall, E. L. Hirst, J. Chem. Soc., **1949**, 1468 (1949).

Scanned with OKEN Scanner

Existenţa unor legături de tip 1,3-β-glicozidic, care ar indica o înrudire între laminaran şi amidonul de Florida, n-a putut fi confirmată [35,36]. Cercetări mai noi au evidenţiat în produşii de hidroliză şi cantităţi mici de nigeroză (3-α-D-glucopiranozil-D-glucopiranoză). Acest fapt pledează

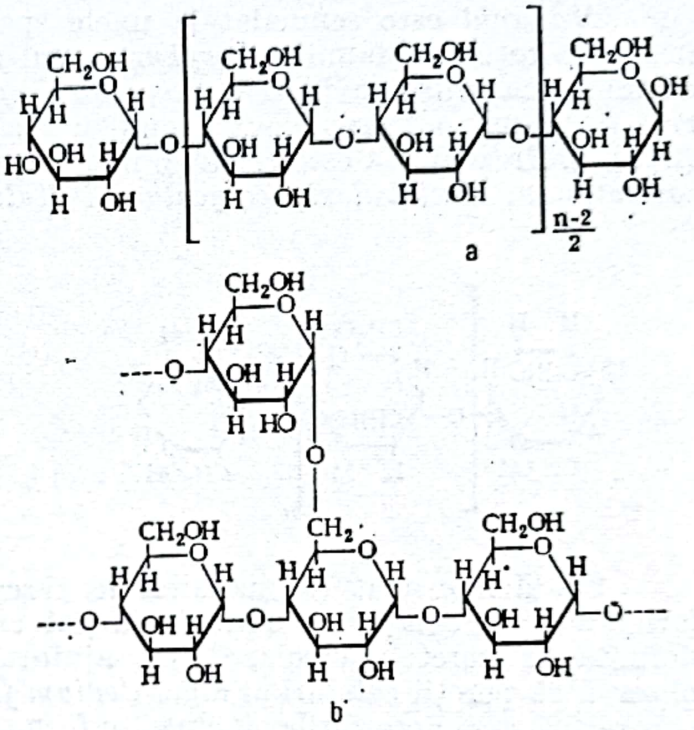


Fig.26. — Componentele amidonului [38].
a — amiloza; *b* — amilopectina.

în favoarea existenţei unor legături 1,3-α-glicozidice în molecula amidonului de Florida, remarcate şi la cel din plantele superioare [34]. Lungimea medie a lanţului molecular al acestei polizaharide este de 9—15 resturi glucopiranozice, fiecare a noua pînă la a cinsprezecea verigă, constituind un punct de ramificare [33,35]. Pentru comparaţie, se precizează că lungimea medie a lanţurilor de amilopectină şi glicogen este de 25—27, respectiv 12—18 unităţi glucopiranozice.

Glucanii se prezintă sub forma unor granule rotunde cu dimensiuni de 0,5—25 mμ, dispuse stratificat. Ei sînt solubili în apă (la fierbere timp de mai multe ore), iar cu iodul dau o coloraţie roşu-brună.

Spre deosebire de amidonul plantelor superioare, cel de Florida nu se formează în plastide, ci în exteriorul acestora [35].

Spectrele de difracţie cu raze X evidenţiază că polizaharida din *Enteromorpha intestinalis* este asemănătoare cu amidonul izolat din cereale,

---

[33] J. D. Fleming, E. L. Hirst, D. J. Manners, J. Chem. Soc., **1956**, 2831 (1956).
[34] S. Peat, J. R. Turvey, J. M. Evans, J. Chem. Soc., **1959**, 3223, 3341 (1959).
[35] D. J. B. Meeuse, M. Andries, J. A. Wood, J. Exp. Botany, **11**, 1929 (1960).

iar glucanul existent în *Codium fragile* prezintă caracteristici comune cu produsul din cartofi. Un model de difracţie încă necunoscut se semnalează pentru polimerul obţinut din *Ulva lactuca* [36,37].

Glucanii îndeplinesc în alge funcţia de substanţe de rezervă, similar amidonului caracteristic plantelor superioare [38].

Mananul este semnalat la unele specii de plante marine. Astfel, în algele roşii din familia *Porphyra* locul scheletului celulozic este luat de un manan fibrilar [27]. Această poliză, constituită din unităţi structurale de D-manoză, reprezintă componenta insolubilă a peretelui celular (fig. 27). Prezenţa sa este citată şi în algele verzi : *Codium fragile*, *Codium tomentosum*, *Acetabularia calyculus şi Halicoryne wrightii* [39].

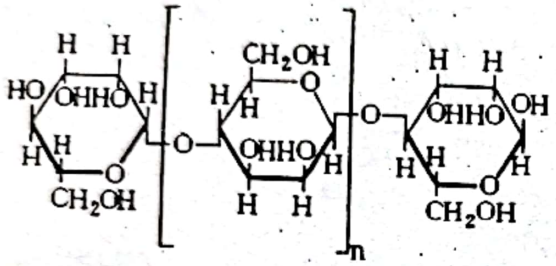


Fig. 27. — Structura moleculară a mananului [38].

S-a demonstrat că mananul se găseşte în acestea din urmă sub forma unor asociaţii de lanţuri, parţial cristaline, cu o orientare bine definită în peretele celular [40]. Cu ajutorul microscopiei electronice se observă că pereţii celulari ai algei *Codium fragile* conţin un manan dispus sub formă de microfibrile, incluse în formaţiuni granulare abundente [41a].

Stabilirea gradului de polimerizare este realizată pe nitroderivaţii polizaharidei. Rezultatele obţinute prin difuzia luminii, osmometrie, cromatografie pe gel permeabil şi vîscozimetrie, evidenţiază valori cuprinse între 20 şi 10 000 [41b].

1.2.1.1.1.2. *Polizaharide formate din pentoze. Xilanul*, prezent în unele alge roşii şi verzi este alcătuit din unităţi de D-xilopiranoză, legate 1,3 şi 1,4-β-glicozidic (*Rhodymenia palmata*)[27,39] sau 1,3-β-glicozidic (*Caulerpa filiformis*)[42,43] şi din D-manoză esterificată cu acid sulfuric (*Nemalion multifidum*)[21]. Raportul molar al componentelor D-xiloză : D-manoză : acid sulfuric este, în ultimul caz, de 7 : 2 : 2 [21].

---

[36] D. J. B. Meeuse, D. R. Kreger, Biochim. Biophys. Acta, **13**, 593 (1954).
[37] D. J. B. Meeuse, D. R. Kreger, Biochim. Biophys. Acta, **35**, 26 (1959).
[38] C. Bodea, *Tratat de biochimie vegetală, Partea I, Fitochimie*, vol. 1, Edit. Academiei, Bucureşti, 1964.
[39] Y. Iriki, T. Miwa, Nature, **185**, 178 (1960).
[40] E. Frei, D. R. Preston, Proc. Roy. Soc. B., **169**, 127 (1968).
[41] a. W. Mackie, D. R. Preston, Planta, 79, 249 (1968).
b. W. Mackie, D. B. Sellen, Polymer, **10**, 621 (1969).
[42] Y. Iriki, T. Suzuki, K. Nisizawa, T. Miwa, Nature, **185**, 178 (1960).
[43] M. J. Mackie, E. Percival, J. Chem. Soc., **1959**, 1151 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

Macromolecula xilanului este mai mult sau mai puţin ramificată [27,39,42,43] (fig. 28).

Pentru polizaharida izolată din *Caulerpa filiformis* se dă o valoare a gradului de polimerizare de 60 [42,43].

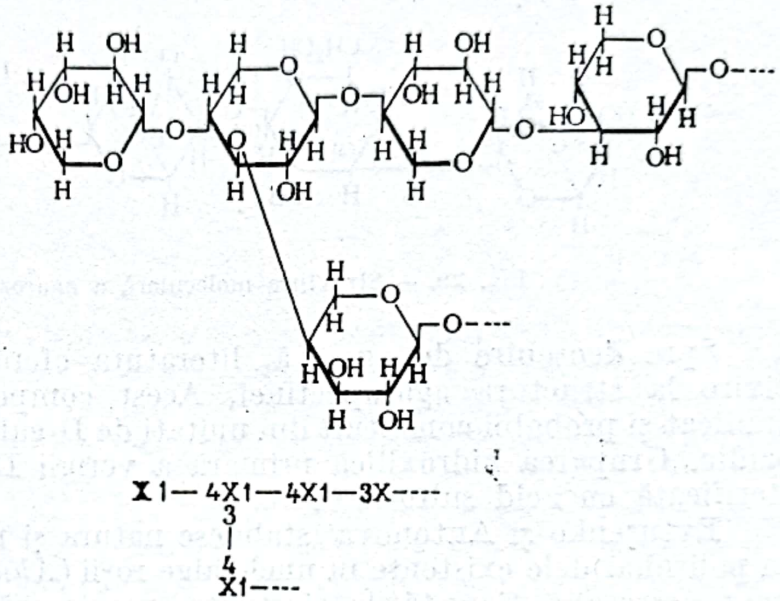


Fig.28. — Structura probabilă a xilanului izolat din *Rhodymenia palmata* [38,39].

1.2.1.1.2. Polizaharide neomogene

1.2.1.1.2.1. *Polizaharide constituite din monoze, parţial esterificate.* *Agarul* se compune dintr-un amestec de polizaharide (95%) parţial esterificate cu acid sulfuric. Conţinutul în sulf variază cu tipul de alge (0,3—5%)[44].

Prin acetilare, polioza izolată din *Gelidium amansii* se poate separa în două fracţiuni: una solubilă în cloroform (agaroza) şi alta insolubilă (agaropectina)[45,46].

Agaroza constituie circa 70% din compoziţia agarului şi conţine mai puţin de 10% din cantitatea totală de sulf. Acest compus macromolecular reprezintă, de fapt, un copolimer al 3,6-anhidro-α-L-galactozei cu β-D-galactoza unite prin legături 1,3- şi 1,4-glicozidice [45–47] (fig. 29).

Clingman şi colab. au obţinut rezultate asemănătoare pentru agarul separat din alga roşie, *Gracillaria confervoides*[48]. Conţinutul în sulf sugerează existenţa unei grupe esterice la 40 de resturi dizaharidice.

---

[44] T. Mori, Adv. Carbohydrate Chem., **8**, 316 (1953).
[45] C. Araki, Bull. Chem. Soc. Japan, **29**, 543 (1956).
[46] C. Araki, K. Arai, Bull. Chem. Soc. Japan, **30**, 287 (1957).
[47] C. Araki, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 291 (1960).
[48] L. A. Clingman, J. R. Nunn, A. M. Stephen, J. Chem. Soc., **1957**, 197 (1957).

Printre alţi produşi de hidroliză ai agarului, se menţionează şi cantităţi mici de 6-O-metil-D-galactoză [49], D-xiloză, 4-O-metil-L-galactoză [50] şi acid piruvic [51]. Dar randamentele scăzute nu permit precizarea locului pe care aceste componente îl ocupă în structura agarului, cu excepţia acidului piruvic [51].

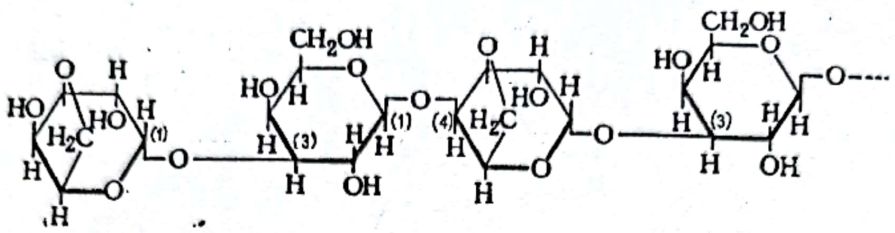


Fig. 29. — Structura moleculară a agarozei [45–47].

Spre deosebire de agaroză, literatura oferă puţine informaţii cu privire la structura agaropectinei. Acest component al agarului este ramificat şi probabil constituit din unităţi de D-galactoză, legate 1,3-β-glicozidic. Gruparea hidroxilică primară a verigii D-galactopiranozice este esterificată cu acid sulfuric [21].

Evtuşenko şi Antonova stabilesc natura şi raportul componentelor din polizaharidele existente în unele alge roşii (*Ahnfeltia plicata* şi *Phyllophora nervosa*)[52]. Cercetările efectuate precizează că agarul izolat din *Ahnfeltia plicata* se caracterizează prin prezenţa galactozei, esterului sulfuric al galactozei şi acidului galacturonic (85 : 3 : 12). În agaroidul din *Phyllophora nervosa*, acidul galacturonic este înlocuit prin amida acestuia (raportul componenţilor 50 : 45 : 2).

Agarul, constituent al peretelui celular şi al spaţiului intercelular la multe specii de alge roşii, are funcţia de agent de cimentare a ţesuturilor vegetale [21,53].

Literatura citează 51 de specii folosite în Japonia sau alte ţări din estul şi sudul Asiei pentru obţinerea acestei polizaharide [54]. Dintre acestea o însemnătate deosebită prezintă tipurile: *Gelidium* (*-amansii*, *-cartilagineum*), *Gracillaria* (*-lichenoides*, *verrucosa*, *confervoides*) şi *Pterocladia* (*-capillacea*, *-lucida*) cu un conţinut în agar de pînă la 40%.

Carrageenul, separat din unele alge roşii (ex. *Chondrus crispus* şi *Gigartina mamillosa* (*-stellata*)[21,55] reprezintă un amestec de polizaharide asemănătoare din punct de vedere chimic, ce poate fi separat în două fracţiuni distincte; una solubilă în apă rece (47%) şi alta în apă fierbinte.

---

[49] S. Hirase, C. Araki, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1048 (1967).
[50] C. Araki, K. Arai, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 959 (1967).
[51] S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 68, 70, 75 (1957).
[52] V. A. Evtuşenko, M. A. Antonova, Zhur. prikl. khim., **40**, 1967 (1967).
[53] * * * Symposion on Foods, Carbohydrate and their roles, Edit. by H. W. Schultz, The avi. publ. Connecticut, 1969, p. 82.
[54] J. O. Schmid, Bot. marina, **1**, 59 (1959).
[55] P. Hass, Biochim. J., **15**, 469 (1921).

Scanned with OKEN Scanner

Smith şi Cook realizează fracţionarea compusului macromolecular cu ajutorul clorurii de potasiu şi izolează K-carrageenul (40% din polimerul solvit) şi λ-carrageenul (porţiunea solubilă)[56].

K-Carrageenul supus la hidroliză, dă D-galactoză, 3,6-anhidro-D-galactoză şi acid sulfuric (raportul molar 6 : 5 : 7)[57].

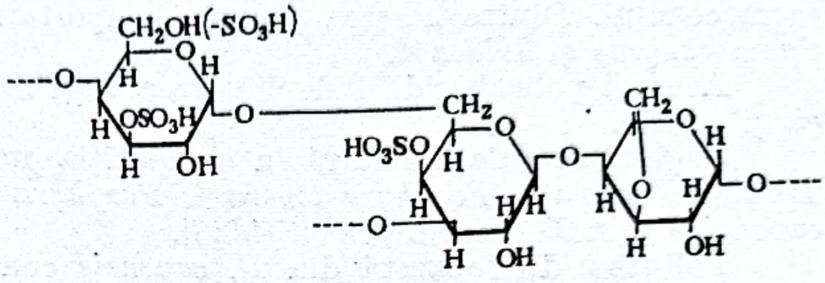


Fig. 30. — Structura moleculară a K-carrageenului [57, 59].

Din punct de vedere chimic, K-carrageenul reprezintă un copolimer alternant, format din unităţi de D-galactoză-4-sulfat şi 3,6-anhidro-D-galactoză unite prin legături 1,4-α- şi 1,3-β-glicozidice. Macromolecula sa posedă o ramificaţie (în poziţia C_6) la fiecare a zecea unitate structurală [57, 58, 59] (fig. 30).

λ-Carrageenul se consideră ca fiind alcătuit din unităţi structurale de D-galactoză, esterificate cu acid sulfuric la gruparea hidroxilică din poziţia C_4 şi unite prin punţi 1,3-α-glicozidice [60]. De asemenea, nu este exclusă nici posibilitatea existenţei unui număr redus de ramificaţii la C_6.

Cercetări de dată mai recentă au condus la concluzia că atît agarul [61,62] cît şi carrageenul [63] nu constituie amestecuri de polizaharide bicomponente (agaroză şi agaropectină sau K- şi λ-carrageen), ci de fapt reprezintă polioze polidisperse, cu structuri macromoleculare similare şi grade de substituţie diferite.

Din alga roşie *Gigartina tenella* se extrage un amestec de polioze care se separă ulterior în doi componenţi prin intermediul clorurii de potasiu [64]. Studiile de metanoliză conduc la concluzia că unul din constituenţii semnalaţi este de tipul K-carrageenului [64].

Din extractul de *Hypnea specifera* se izolează prin precipitare cu clorură de potasiu o polizaharidă a cărei structură s-a dovedit a fi similară K-carrageenului. Materialul rămas în soluţie este format, în acest caz, dintr-o proteină asociată cu o cantitate nesemnificativă de poliozâ [65].

---

[56] B. D. Smith, W. H. Cook, Arch. Biochem. Biophys., **45**, 232 (1953).
[57] M. Schmitt, Bot. marina, **3**, 17 (1961).
[58] N. A. O'Neill, B. D. Smith, A. S. Perlin, Canad. J. Chem., **33**, 1352 (1955).
[59] T. S. Bayley, Biochim. Biophys. Acta, **17**, 194 (1955).
[60] K. Morgan, N. A, O'Neill, Canad. J. Chem., **37**, 1201 (1959).
[61] K. Izumi, Carbohyd. Res., **17**, 227 (1971).
[62] M. Duckworth, W. Yaphe, Carbohyd. Res., **16**, 435 (1970).
[63] A. J. Pernas, O. Smidsrød, B. Larsen, A. Haug, Acta Chem. Scand., **21**, 98 (1967).
[64] S. Hirase, K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1442 (1967).
[65] A. L. Clingman, J. R. Nunn, J. Chem. Soc., 493 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea din alga roşie *Furcellaria fastigiata* se obţine un polimer (furcelaranul sau „agarul Danez") care conţine o fracţie (56%) asemănătoare K-carrageenului [66, 67].

Compusul macromolecular existent în alga roşie *Grateloupia eliptica* prezintă o structură intermediară între cea a K- şi λ-carrageenului [68].

Se cunosc 14 tipuri de plante marine utilizate pentru extracţia carrageenului. Dintre acestea prezintă importanţă speciile: *Gloiopeltis*, *Gymnogongrus* şi *Iridea* [30].

Această polizaharidă îndeplineşte acelaşi rol structural şi fiziologic ca şi agarul.

Sulfaţii de galactan intră în compoziţia unor alge roşii de tipul: *Porphyra crispata*, *Porphyra tenera* [68], *Porphyra umbilicalis* [69], *Porphyra capensis* [70] sau *Laurencia pennatifida* [71].

Polizaharida separată din *P. capensis* conţine D- şi L-galactoză, 3,6-anhidro-L-galactoză, 6-O-metil-D-galactoză şi acid sulfuric în raportul molar 1 : 2 : 1 : 1 [70].

Metilarea şi hidroliza sulfatului de galactan din *Laurencia pennatifida* conduce la identificarea: 2,4,6-tri-, 4,6-di- şi 2,6-di-O-metil-D-galactozei, 2,3-di-, 2-O-metil-L-galactozei şi acidului 2,4-di-D-metil-D-galacturonic. Unităţile structurale, D-galactoza şi 6-O-metil-D-galactoză, se leagă 1,3-α-glicozidic, în timp ce L-galactoza şi 2-O-metil-galactoza se unesc prin punţi 1,4-β-glicozidice. De asemenea, nu este exclusă nici posibilitatea existenţei unor ramificaţii ale catenei principale. Acidul D-galacturonic poate participa alături de celelalte monoze în aceeaşi catenă sau într-o polizaharidă asociată [71].

Fucoidina, prezentă în unele specii de alge brune (ex. *Fucus vesiculosus*, *F. spiralis*, *Laminaria cloustonii*, *Himanthalia lorea* [72], *Macrocystis pyrifera*)[73], este alcătuită din L-fucoză esterificată cu acid sulfuric (33%).

Analiza produsului extras din *H. lorea* evidenţiază existenţa galactozei (5%), xilozei (2%) şi acidului glucuronic (3%) alături de fucoză şi acid sulfuric [72].

Fucoidina izolată din *Macrocystis* conţine galactoză (6,2% faţă de fucoză) şi xiloză (2,5% iniţial; 0,5% după purificare) [73]. Aceste rezultate pledează în favoarea prezenţei a cel puţin doi heteropolimeri în compoziţia produsului: unul alcătuit din L-fucoză şi D-galactoză (raport 18 :1), iar celălalt, pe lîngă unităţile structurale menţionate, conţine şi o mică cantitate de xiloză.

---

[66] J. M. Clancy, K. Walsh, T. Dillon, P. S. O'Colla, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., Ser. A, **1**, 197 (1960).
[67] W. Yaphe, Canad. J. Bot., **37**, 751 (1969).
[68] K. Hayashi, Nokagu, **2**, 226 (1948), ref. CA., **44**, 2086 (1950).
[69] J. Jones, J. Chem. Soc., 3292 (1950).
[70] J. R. Nunn, M. M. von Holdt, J. Chem. Soc., 1094 (1957).
[71] D. M. Bowker, J. R. Turvey, J. Chem. Soc., 983, 989 (1968).
[72] E. G. V. Percival, A. C. Ross, J. Chem. Soc., 717 (1950).
G. Bernardi, G. F. Springer, J. Biol. Chem., **237**, 75 (1962).
[73] R. G. Schweiger, J. Org. Chem., **27**, 4267, 4270 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Studiile de metilare şi oxidare cu periodat, efectuate asupra polizaharidei din *F. vesiculosus*, indică o structură ramificată, cu o catenă principală, constituită din L-fucoză, în care predomină legăturile 1,2-α-glicozidice. Acidul sulfuric esterifică grupările hidroxilice existente în poziţiile C_3 şi C_4 (fig. 31). Dovezi suplimentare în favoarea formulei propuse sînt obţinute prin reacţiile de acetoliză [74] şi de hidroliză parţială [75].

Determinarea masei moleculare, efectuată prin metoda presiunii osmotice, conduce la valori de 133 000±20 000 [74].

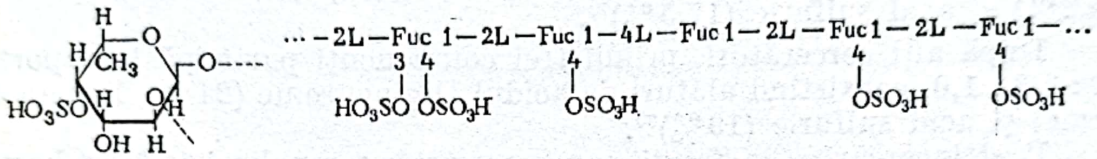


Fig. 31. — Structura probabilă a fucoidinei [38].

Ascofilanul, altă polizaharidă cu o structură complexă, este prezentă în alga brună *Ascophyllum nodosum* [76]. Polimerul (6% faţă de alga uscată) este constituit din fucoză (25,2%), glucuronat de sodiu (19,2%), acid sulfuric (12%) şi proteină (12%).

Studiile de hidroliză parţială cu acid oxalic (0,5 N la 100°C) conduc la concluzia că macromolecula poliozei este alcătuită dintr-o catenă principală de acid glucuronic care prezintă ramificaţii laterale lungi, constituite din sulfat de fucoză şi xiloză [76]. În produsele de hidroliză se semnalează prezenţa 3-O-β-D-xilopiranozil-L-fucozei [77].

În componenţa macromoleculei de ascofilan se remarcă existenţa unui suport de natură proteică. Legăturile între partea polipeptidică şi ramificaţiile lanţului nu au fost încă definite.

Ascofilanul se izolează din porţiunea solubilă în alcalii a fracţiunilor bogate în acid alginic, după extracţia prealabilă a fucoidanului.

Fucoidanul, separat din alga brună *Ascophyllum nodosum*, este de fapt un sulfat de glucuronoxilofucan, alcătuit din L-fucoză (49%), D-xiloză (10%), acid glucuronic (11%), acid sulfuric (21%) şi proteină (4%) [78].

Hidroliza parţială a produsului conduce la separarea dizaharidelor: 3-O-β-D-glucuronopiranozil-L-fucoză, a unor cantităţi mici de 3-O-β-D-xilopiranozil-L-fucoză şi de 4-α-L-fucopiranozil-D-xiloză.

Caracterizarea fragmentelor obţinute prin hidroliză, oxidare cu periodat şi reducere, precizează că o parte din unităţile de acid glucuronic sînt legate 1,4-β-glicozidic şi posedă în poziţia C_3 unităţi de L-fucoză esterificate $(OH)_4$.

---

[74] N. A. O'Neill, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5074 (1954).
[75] R. H. Côte, J. Chem. Soc., 2248 (1959).
[76] B. Larsen, A. Haug, T. J. Painter, Acta Chem. Scand., **20**, 219 (1966).
[77] B. Larsen, Acta Chem. Scand., **21**, 1395 (1967).
[78] E. Percival, Carbohyd. Res., **7**, 272 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Diferența între fucoidan și ascofilan constă probabil în raportul diferit al componentelor și în modul de legare cu suportul polipeptidic încă necunoscut.

Alte polizaharide neomogene, parțial esterificate, separate din algele verzi, sînt caracterizate prin aspectul mucilaginos și solubilitatea lor în apă [21].

Brading și colaboratorii descriu o fracțiune a unei astfel de polioze, *ulvina*, izolată din specia *Ulva lactuca*. La hidroliza produsului se obțin: D-xiloză (9,4%), L-ramnoză (31%), D-glucoză (19,2%), acid D-glucuronic (19,2%) și acid sulfuric (17,5%)[79].

După alți cercetători, primii trei componenți participă în raportul 4,2 : 1,3 : 1,0, coexistînd alături de acidul D-glucuronic (24%), D-manoză (urme) și acid sulfuric (19%)[80].

Deși încercările de fracționare a acestei heteropolizaharide în homopolimeri distincți au eșuat [81], s-a realizat totuși separarea unor fracțiuni cu masă moleculară diferită, pe o coloană de DEAE-celuloză [82]. Studiile efectuate în vederea determinării poziției pe care o ocupă acidul sulfuric în unitățile structurale, dovedesc că acesta esterifică predominant grupele hidroxilice din poziția C_2 în ramnoză și xiloză [82].

Prin metilare și hidroliză, Percival și Haq separă elementele structurale enumerate în figura 32 [83].

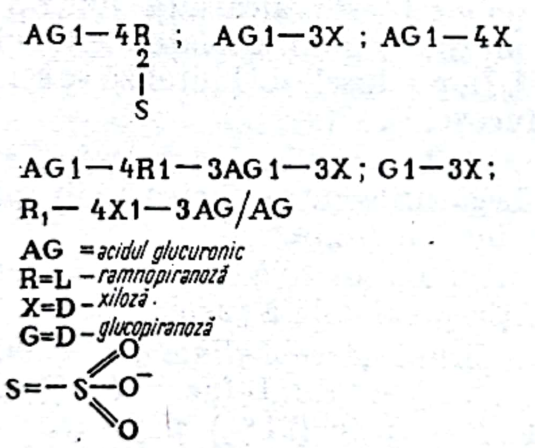


Fig. 32. — Unități structurale separate din fracțiunile polizaharidei prezente în *Ulva lactuca* [83].

Pe baza acestor rezultate se emite ipoteza participării lor în compoziția unor fragmente de tipul celor prezentate în figura 33 [84].

Toate datele experimentale discutate confirmă că polizaharida izolată din specia *Ulva lactuca* reprezintă de fapt un heteropolimer, parțial esterificat cu acid sulfuric.

---

[79] E. W. J. Brading, M. M. T. Georg-Plant, D. M. Hardy, J. Chem. Soc., 319 (1954).
[80] J. Love, W. Mackie, P. J. McKinell, E. Percival, J. Chem. Soc., 408 (1958).
[81] E. Percival, Proc. Intl. Seaweed Symp., **4**, 360 (1963).
[82] E. Percival, K. J. Wold, J. Chem. Soc., 5459 (1963).
[83] E. Percival, Q. N. Haq, *Some Contemporary Studies in Marine Science*, Edit. Harold Barnes, George Allen and Unwin Ltd., London, 1966, p. 355.
[84] E. Percival, Q. N. Haq, Proc. Intl. Seaweed Symp., **5**, 261 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

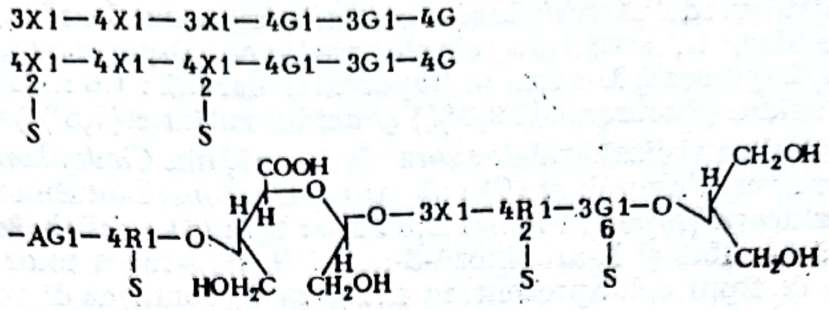


Fig. 33. — Structuri propuse pentru fracțiunile izolate din polizaharida existentă în *Ulva lactuca* [84].

Fracțiunea solubilă în apă a polizaharidei izolate din *Enteromorpha compressa* se caracterizează printr-o compoziție asemănătoare (D-xiloză, L-ramnoză, D-glucoză, acid D-glucuronic și acid sulfuric)[85]. Din produșii de hidroliză se separă 4-O-glucuronopiranozil-L-ramnozo-2-sulfatul (fig. 34).

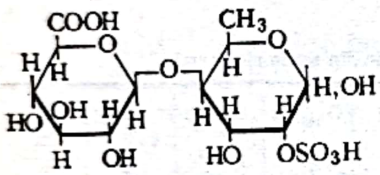
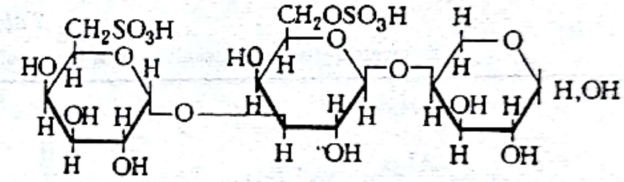
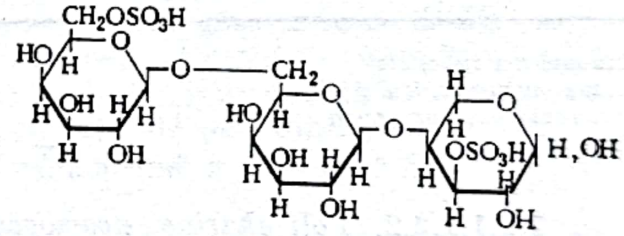


Fig. 34. — 4-O-glucuronopiranozil-L-ramnozo-2-sulfat [85].





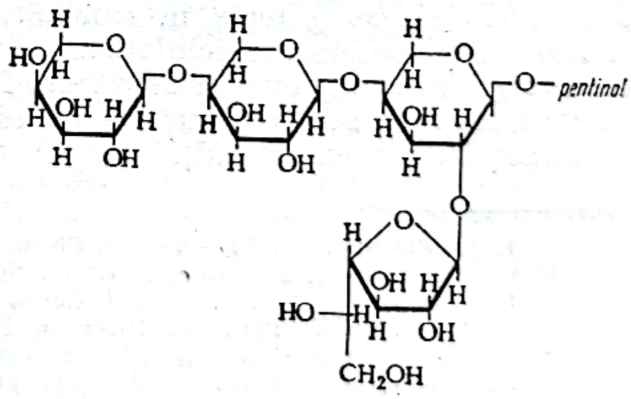


Fig. 35. — Fragmente structurale separate la hidroliza polizaharidei izolată din *Cladophora rupestris* [90].

[85] P. J. McKinell, E. Percival, Biochem. J., **80**, 43 (1961).

În alga verde *Acrosiphonia centralis* se semnalează un compus macromolecular, în structura căruia participă D-galactoza, D-xiloza, L-ramnoza, D-glucoza, D-manoza (raportul molar 0,1 : 1,6 : 1,4 : 1,0 : 0,2), alături de acidul glucuronic (19,3 %) şi acidul sulfuric (7,8 %)[86].

La hidroliza polizaharidelor solubile în apă, din *Cladophora rupestris*, se obţin următoarele produse: D-galactoza, D-xiloza, L-arabinoza, L-ramnoza şi D-glucoza (raportul molar 2,8 : 1,0 : 3,7 : 0,4 : 0,2)[87, 88] însoţite de D-galactoză-6-sulfat şi L-arabinoză-3-sulfat [89]. Separarea unor fragmente structurale de tipul celor prezentate în figura 35 confirmă distribuţia statistică a elementelor constituente din această polizaharidă dar nu precizează forma α sau β a legăturilor glicozidice existente [90].

În alga verde *Caulerpa filiformis* se identifică o polizaharidă solubilă în apă, ce conţine D-galactoza, D-manoza, D-xiloza, L-arabinoza şi acidul sulfuric (sulf, 17 %)[91].

Ansamblul rezultatelor prezentate demonstrează că heteropolizaharidele parţial esterificate, existente în algele verzi, se caracterizează printr-o neomogenitate accentuată de compoziţie (tabela 9).

Tabela 9

Elementele structurale identificate în heteropolizaharidele izolate din unele alge verzi

Alga	D-galactoză	D-xiloză	L-arabinoză	L-ramnoză	D-glucoză	Acid D-glucuronic	D-manoză	Acid sulfuric
Cladophora rupestris	+	+	+	+	+	−	−	+
Acrosiphonia centralis	+	+	−	+	+	+	+	+
Enteromorpha compressa	−	+	−	+	+	+	+	+
Ulva lactuca	−	+	−	+	+	−	−	+

1.2.1.1.2.2. *Polizaharide neomogene constituite din acizi uronici. Acidul alginic* se găseşte în cantităţi importante în mucilagiul intercelular şi în membranele celulare ale algelor brune [92, 93]. Se presupune că această polizaharidă este prezentă sub forma unor săruri mixte de calciu, magneziu, sodiu sau potasiu, dar nu este exclusă nici posibilitatea unei combinaţii complexe cu alţi constituenţi din algă [94].

[86] J. J. O'Donell, E. Percival, J. Chem. Soc., 2168 (1959).
[87] S. J. Fisher, E. Percival, J. Chem. Soc., 2666 (1957).
[88] J. J. O'Donell, E. Percival, J. Chem. Soc., 1739 (1959).
[89] M. J. Mackie, E. Percival, Biochem. J., **91**, 50 (1964).
[90] E. J. Bourne, P. E. Johnson, E. Percival, J. Chem. Soc., 1561 (1970).
[91] M. J. Mackie, E. Percival, J. Chem. Soc., 3010 (1961).
[92] H. Thiele, G. Anderson, Koloid. Z., **143**, 21 (1955).
[93] E. Frey, R. D. Preston, Nature, **196**, 130 (1962).
[94] B. Jirgensons, *Natural Organic Macromolecules*, Pergamon Press, 1962, p. 75.

Scanned with OKEN Scanner

Rezistența la hidroliză a acidului alginic a produs serioase dificultăți în progresul studiilor privind structura sa. Informații referitoare la compoziția chimică au fost obținute prin hidroliza energică a polizaharidei metilate, în urma căreia rezultă acidul 2,3-di-O-metil-D-manuronic [95].

Descoperirea acidului L-guluronic [96], alături de acidul D-manuronic, aduce argumente în favoarea participării acestor doi monomeri în structura acidului alginic. Evidențierea manozei, gulozei, manobiozei

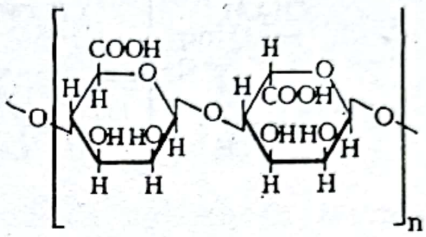


Fig. 36. — Structura moleculară a acidului alginic [97].

și a manozilgulozei în produșii rezultați după reducerea și hidroliza derivatului metilat al acidului alginic, conduce la concluzia că acest compus macromolecular este un biocopolimer liniar al celor doi acizi uronici (fig. 36).

Acidul alginic, caracteristic algelor brune, conferă pe de o parte rezistență membranelor embrionare, iar pe de altă parte reglează permeabilitatea membranelor celulare, asemănător acidului pectic din plantele terestre [27].

1.2.1.1.2.3. *Polizaharide neomogene, fără acizi uronici. Manitol-glucanul* este un compus macromolecular natural, cu o structură complexă, cunoscut sub denumirea de laminarină, ce se găsește în cantități apreciabile la speciile din familia *Laminariales*. Funcție de solubilitatea polizaharidei se disting două tipuri de laminarine, una solubilă la rece în apă (ex. din sp. *L. digitata*) și alta greu solubilă (ex. din *L. cloustonii*). Prezența manitolului la capătul macromoleculei a fost pusă în evidență de Peat și colaboratorii [98].

Laminarina ușor solubilă este formată din două polizaharide, laminaritolul și laminaroza [99]. În produșii de hidroliză ai laminaritolului s-au putut identifica : D-manitol, 1-O-β-glucopiranozil-D-manitol, 1-O-β-laminaribiozil-D-manitol, D-glucoză, laminaritrioza și gentiobioza (6-β-D-glucopiranozil-D-glucoza) [98]. Prezența gentiobiozei constituie dovada existenței legăturilor 1,6-β-glicozidice, alături de cele 1,3-β-glicozidice, evidențiate anterior [100]. Aceste date conduc la concluzia că macromolecula de lami-

---

[95] E. Hirst, J. Org. Soc., 1880 (1939).
[96] G. E. Fischer, H. Dörfel, Z. Physiol. Chem., **302**, 186 (1955).
[97] E. L. Hirst, E. Percival, K. J. Wold, J. Chem. Soc., 1493 (1964).
[98] S. Peat, W. J. Whelan, H. G. Lawley, J. Chem. Soc., 724, 729 (1964).
[99] R. D. Briggs, E. F. Garner, F. Smith, Nature, **178**, 154 (1956).
[100] C. V. Barry, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., **22**, 59 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

naritol este formată din 58 unităţi de D-glucopiranoză legate 1,3-β-glicozidic, cu capătul reducător blocat printr-un rest de manitol [101] (fig. 37).

Laminarina greu solubilă pare să se deosebească de cea uşor solubilă prin existenţa unor legături 1,6-β-glicozidice. Prezenţa manitolului (2%) este semnalată la 50% din totalul lanţurilor macromoleculare [102].

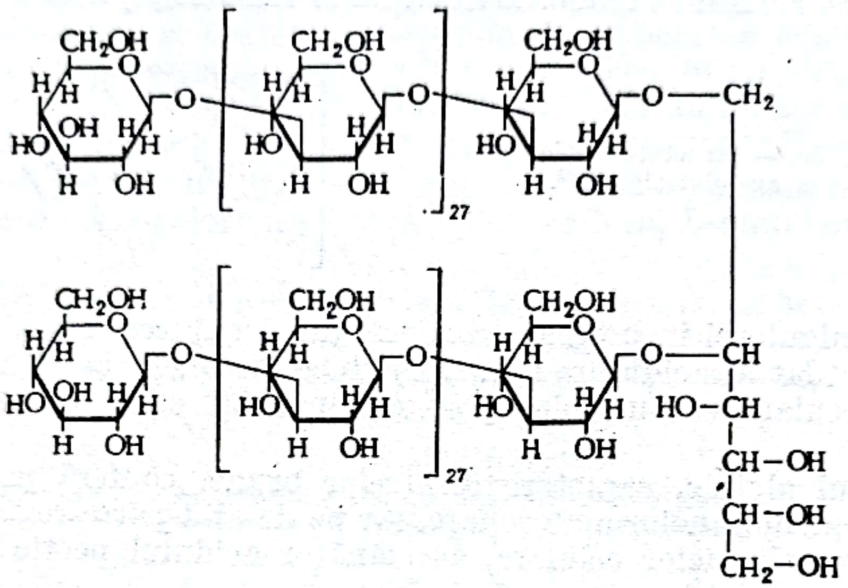


Fig. 37. — Formula structurală propusă pentru laminaritol [101].

Din alga brună *Eisenia bicyclis* se izolează o laminarină solubilă, care supusă la hidroliză parţială, evidenţiază resturi de gentiotrioză şi gentiotetroză [103].

Tabela 10

Conţinutul de laminarină în cîteva alge brune [105,106]

Specia	Laminarină %
Laminaria saccharina	34
L. cloustonii	30
Ascophyllum nodosum	23
Laminaria digitata	21
Laminaria angustata	20
Fucus serratus	19
Fucus vesiculosus	7

Asupra laminarozei, cea de-a doua polizaharidă din laminarina solubilă, cu grad de polimerizare scăzut ($\overline{P}=17$), persistă încă presupuneri cu privire la proveniență. Nu s-a clarificat dacă acest compus, lipsit de manitol, reprezintă de fapt o fază intermediară în biosinteza enzimatică a laminaritolului, sau este doar un produs apărut în urma tratamentelor efectuate pentru stabilirea structurii laminarinei.

[101] J. J. Goldstein, F. Smith, A. M. Unrau, Chem. Ind., 124 (1959).
[102] B. F. Anderson, E. L. Hirst, D. J. Manners, A.G., J. Chem. Soc., 3233 (1958).
[103] N. Handa, K. Nisizawa, Nature, **192**, 1078 (1961).
[104] P. A. W. Black, J. Marine Biol. Assoc. United Kingdom, **33**, 49 (1959).
[105] P. A. V. Black, J. Soc. Chem. Ind., **67**, 165 (1948).
[106] H. N. Shah, A. V. Rao, Curr. Sci., **38**, 413 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

În concluzie, această polizaharidă poate fi privită ca un compus macromolecular caracterizat prin prezenţa sau absenţa manitolului, cu variaţii importante în gradul de ramificare, gradul de polimerizare şi compoziţie.

Biopolimerul este distribuit preferenţial în părţile mature ale plantelor marine [104]. Ca şi în cazul altor constituenţi, conţinutul în această polizaharidă variază cu specia de algă (tabela 10).

Algele brune sintetizează laminarina, drept polizaharidă de rezervă, similar amidonului prezent în algele verzi şi roşii [107].

1.2.1.2. Polioli ciclici

D-Manita (D-manitolul), prezentă ca aglicon în laminarină, se găseşte în nucleul sau vacuolele algelor brune (ex. *Laminariales* şi *Fucales*)[2,27].

Acest poliol (fig. 38) poate să apară sub forma unui produs intermediar ca urmare a reducerii hexozelor, în metabolismul glucidic [5]. Datorită posibilităţilor de transformare a D-manitei în zaharuri, prin reacţiile enzimatice existente în plante, compusul îndeplineşte funcţia de substanţă de rezervă.

D-Manitolul izolat din alge (tabela 11) serveşte la fabricarea răşinilor de tip gliptalic, a unor uleiuri sicative sintetice, iar derivatul său acetilat se utilizează în industria fibrelor artificiale [108].

Tabela 11

Conţinutul de manitol în cîteva specii de *Laminariales* [5]

Specia	Manitol %
Laminaria japonica	23,37—24,33
L. ochotensis	22,52—24,98
L. angustata	2,16—16,55
L. cichorioides	8,31
L. saccharina	12,50
L. digitata	6,86

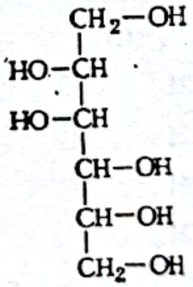


Fig. 38. — D-manitol (D-manita)[38].

1.2.1.3. Vitamine

Cantităţile de vitamine găsite în plantele marine sînt uneori comparabile cu cele existente în legume şi fructe [109] (tabela 12). Conţinutul creşte odată cu dezvoltarea plantei şi atinge valoarea maximă la maturitate (excepţie—niacina). Specia de algă, zona şi anotimpul de recoltare influenţează de asemenea concentraţia în vitamine.

---

[107] M. Quillet, Compt. Rend. Acad. Sci., **246**, 812 (1958).
[108] Tako Takahari, Kozi Kimoto, Yashio Takano, J. Chem. Soc. Jap., **55**, 212 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 12

Conținutul de vitamine (μg/g) în algele recoltate din Marea Baltică [109]

Clasa de alge	Numărul de specii analizate	Acid folic (Bc)	Biotină (H)	Acid pantotenic (Bc)	Tiamină (B_1)	Riboflavină (B_2)	Niacină (PP)	B_6
Chlorophyta	4	1,15	0,11	1,93	0,68	13,6	36,2	2,0
Phaeophyta	5	1,05	0,10	1,34	1,17	31,4	26,1	1,9
Rhodophyta	3	1,70	0,10	3,88	1,22	33,1	28,9	1,4

În general condițiile severe de climă conduc la scăderea cantităților de acid folic, niacină și riboflavină [109].

Vitamina B_2 (riboflavina) este semnalată în multe alge marine (fig. 39). Conținutul și repartiția ei în speciile studiate determină amplasarea plantelor în următoarea ordine [110]: alge roșii (24,8γ; 26 specii) > alge brune (14γ; 26 specii) = alge verzi (14γ; 5 specii).

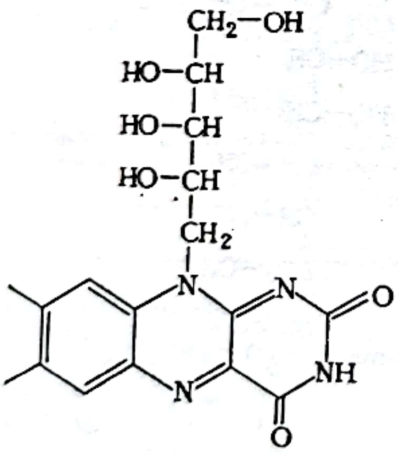


Fig. 39. — Vitamina B_2.

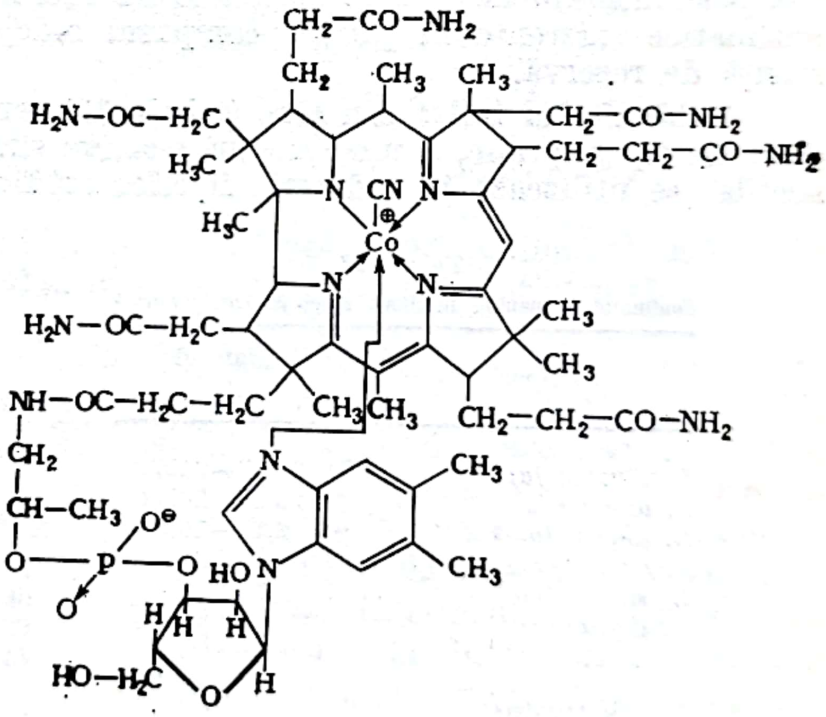


Fig. 40. — Vitamina B_{12}.

Se presupune că, 56—96 % din vitamina B_2 se găsește sub formă legată [110]. Ea este prezentă uneori în cantități mari (ex. *Fucus vesiculosus* și *Cladophora sauterii*) și poate fi izolată sub formă cristalină [111].

[109] V. Schiewer, Bot. marina, **13**, 28 (1970).
[110] L. Watanabe, Acta Phytochim. (Tokyo), **9**, 235, 255 (1937).
[111] Tîtya Kiohiko, *Suisan Kagaku*, Edit. Koseisha Koseikaku, 1962, p. 425.

Scanned with OKEN Scanner

Vitamina B_{12} (fig. 40) existentă în alge este pusă în evidenţă cantitativ la speciile: *Laminaria saccharina* (50γ/100 g alge a.u.), *Polysiphonia nigrescens* (100γ/100 g. alge a.u.) şi *Rhodomela subfusca* (100γ/100 g alge a.u.)[112].

Vitamina D şi provitamina D (fig. 41) sînt semnalate în unele plante marine, ca de exemplu în specia *Ulva lactuca*[113].

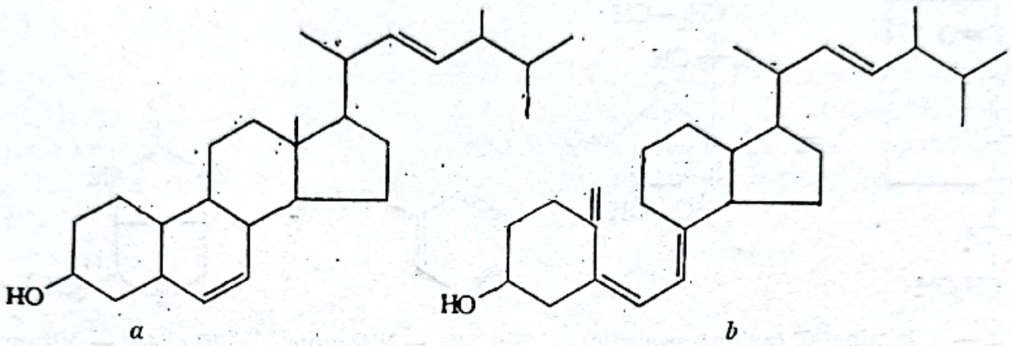


Fig. 41. — Provitamina D(*a*) şi vitamina D(*b*).

Vitamina C (acidul ascorbic), ce caracterizează, în general, toate speciile studiate (fig. 42), se găseşte în concentraţii ce variază între 6—113 mg/100 g alge umede (tabela 13)[114].

Tabela 13

Conţinutul de vitamină C în cîteva specii de alge marine [114]

Clasa de alge	Specia	Numărul de probe analizate	Vitamină C, mg/100 g de plante umede (valoare medie)
Chlorophyta			
	Ulva lactuca	5	35
	Enteromorpha intestinalis	3	21
	Cladophora rupestris	3	113
Phaeophyta			
	Laminaria saccharina	4	17
	L. digitata	4	12
	L. cloustonii	3	7
	Fucus vesiculosus	3	32
Rhodophyta			
	Porphyra umbilicalis	3	90
	Furcellaria fastigiata	3	6
	Ceramium rubrum	3	33
	Chondrus crispus	3	13

[112] T. Fujiwara, J. Bioch. (Tokyo), **43**, 195 (1956).
[113] L. E. Erickson, Chem. Ind., **34**, 829 (1952).
[114] S. Rönnerstrand, *Untersuchunger über Oxydase, Peroxydase, Ascorbinsaüre in einiger Meeresalgen*, teză de doctorat, Lund, 1943, p. 30.

Vitamina PP (niacina, nicotinamida) (fig. 43) se izolează din unele specii de alge care conţin între 14,1—25,5 μg/g (tabela 14).

Vitamina H (biotina, coenzima R, BIOS II. b) (fig. 44) se găseşte în ţesuturile vegetale sub formă greu solubilă, legată de un suport proteic şi solubilă, cunoscută sub denumirea de biocitină [38].

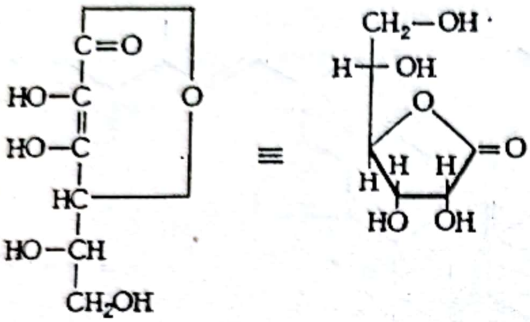


Fig. 42. — Vitamina C (acidul ascorbic).

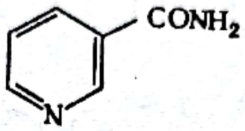


Fig. 43. — Vitamina PP (nicotinamida).

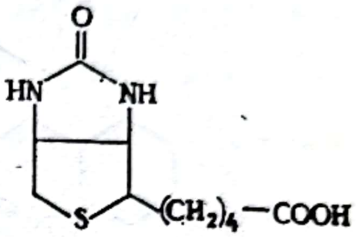


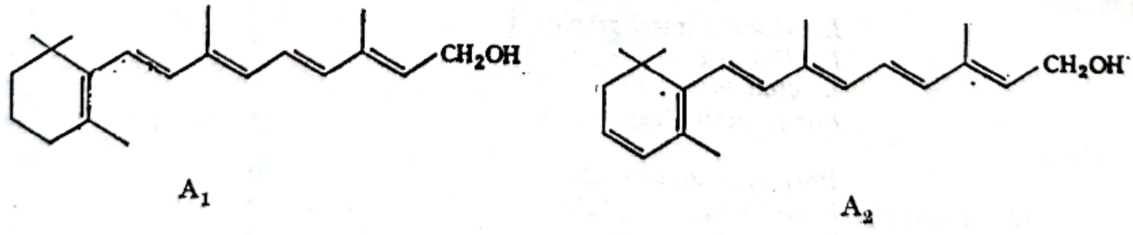
Fig. 44. — Vitamina H.

Tabela 14

Conţinutul de niacină (μg/g) în unele specii de alge marine [115]
(metoda microbiologică)

Specia de algă	Normalitatea acidului sulfuric utilizat pentru extracţie	Niacină (μg/g) determinată cu :	
		S. faecalis	*L. arabinosus*
Ascophyllum nodosum	3	15,5	14,1
Laminaria hyperborea	3	17,3	23,2
Fucus serratus	3	21,8	20,5
Rhodymenia palmata	3	24,3	25,5

Vitamina A (fig. 45) este prezentă în plantele marine într-o cantitate echivalentă cu cea din unt [116].



A_1 A_2

Fig. 45. — Vitamina A.

[115] A. E. Bolinder, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **15**, 823 (1961).
[116] D. Freudenthal, Proc. Intl. Seaweed Symp. (1952).

1.2.1.4. Pigmenţi

Din plantele marine se extrag şi separă pigmenţii clorofilieni, carotinoizi şi ficobilinici. Primele două grupe se găsesc în cloroplastele tuturor algelor, în timp ce ficobilinele caracterizează numai algele albastre şi roşii [117].

1.2.1.4.1. Pigmenţii clorofilieni

Reprezentaţi prin clorofila „a" şi „b" (fig. 46), în proporţii variabile (tabela 15), se găsesc în alge într-o cantitate destul de importantă (tabela 16), ce variază cu locul de recoltare [5]. Insolubilă în apă, clorofila se poate extrage cu metanol din reziduul rămas după separarea polizaharidelor [118].

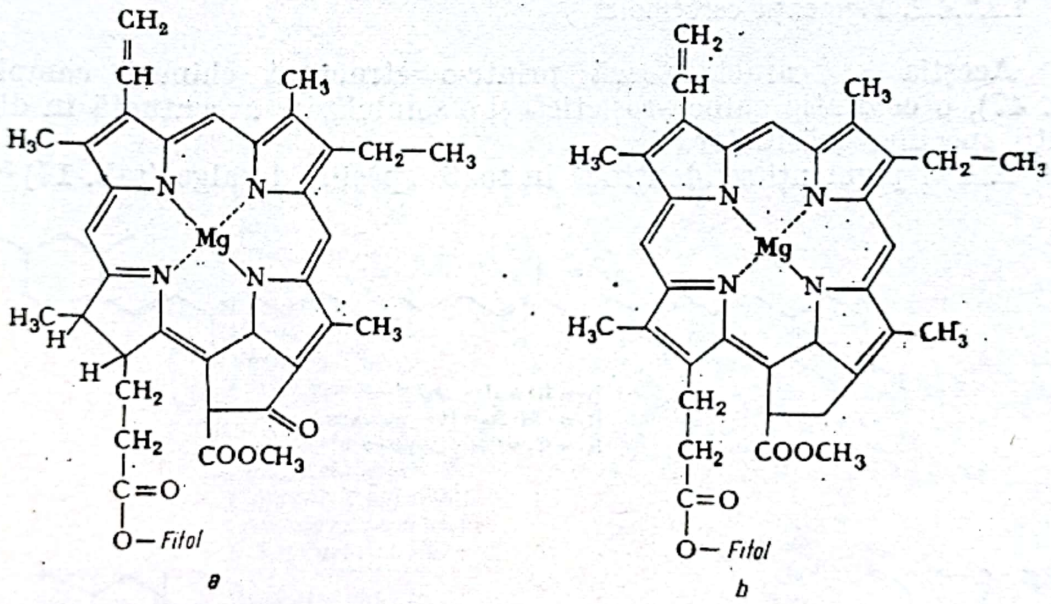


Fig. 46. — Clorofila a şi b.

Tabela 15

Distribuţia clorofilei a şi b în algele marine comparativ cu plantele terestre [5]

Plante	Conţinutul de clorofilă %	Raportul formelor a :b
Plante terestre	1,02—1,17	2 : 1
Alge verzi	0,77	4 : 3
Alge brune	0,46	95 : 5
Alge roşii	0,31	100 : 0

[117] M. SĂLĂGEANU, *Fotosinteza*, Edit. Academiei, Bucureşti, 1972, p. 36.
[118] S. OYAMA, T. MIZUMOTO, J. Jap. Chem., **11**, 506 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Conținutul de clorofilă în algele recoltate din diferite mări [5]

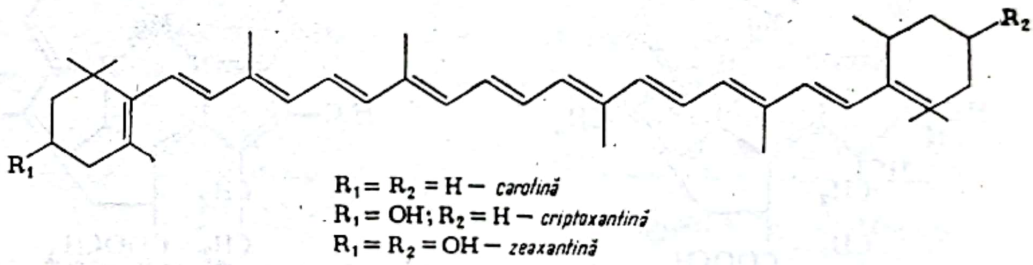
Clasa de alge	Locul de recoltare		
	M. Mediterană	M. Neagră	M. Nordului
Alge verzi	0,54	0,77	0,86
Alge brune	0,41	0,46	0,55
Alge roșii	0,25	0,31	0,39

Clorofila d, izolată din *Gigartina agardhii*, prezintă o grupă aldehidică în locul celei vinilice caracteristică formei a [58].

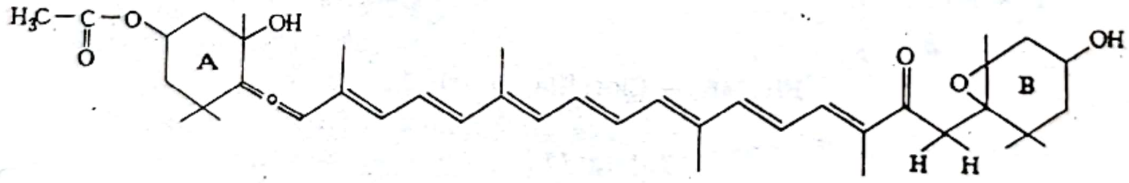
1.2.1.4.2. Pigmenții carotinoizi

Aceştia se caracterizează printr-o structură chimică complexă (fig. 47), o coloraţie galben-roşietică şi o solubilitate accentuată în dizolvanţii specifici grăsimilor [117].

Aceşti pigmenţi se identifică în toate speciile de alge (tab. 17) [5, 117].



$R_1 = R_2 = H$ — *carotină*
$R_1 = OH; R_2 = H$ — *criptoxantină*
$R_1 = R_2 = OH$ — *zeaxantină*



Fucoxantina

Fig. 47. — Pigmenţi carotinoizi.

1.2.1.4.3. Pigmenții ficobilinici

Existenţi în cloroplaste sub forma unor combinaţii cu proteinele (cromoproteine) pigmenţii ficobilinici (fig. 48) sînt reprezentaţi prin ficoeritrobilina şi ficocianobilina [119].

---

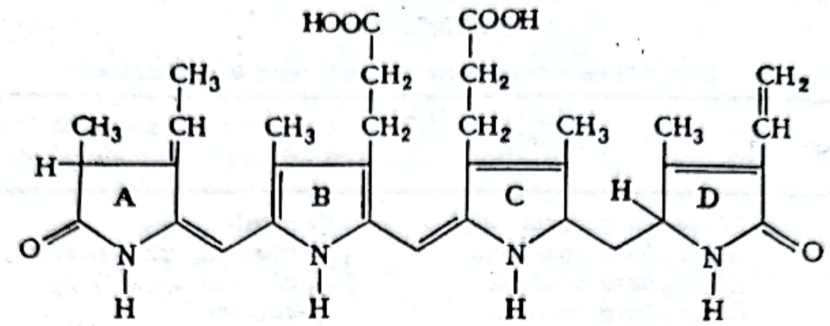
[119] P. Saenger, K. S. Rowan, S. C. Ducker, Helgolärder Wiss Meeresunters, **18**, 549 (1968).

Tabela 17

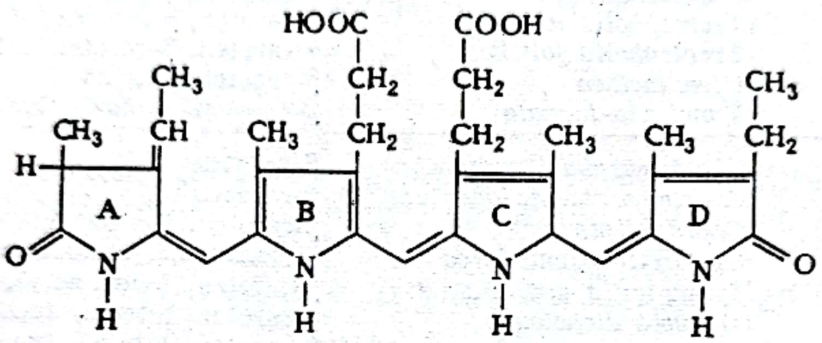
Pigmenții carotinoizi existenți în unele specii de alge marine

Clasa de alge	Specia	Natura pigmentului carotinoid identificat
Chlorophyta	*Cladophora arcta*	β-caroten
	Cladophora rupestris	β-caroten, violaxantină, luteină
	Cladophora sauterii	β-caroten, α-caroten, luteină, taraxantină
	Cladophora sericea	β-caroten
	Enteromorpha compressa	β-caroten, taraxantină
	Enteromorpha intestinalis	α-caroten, β-caroten, luteină
	Oedogonium sp.	α-caroten, β-caroten, luteină
	Trentepholia aurea	α-caroten, β-caroten, luteină, zeaxantină
	Trentepholia jolithus	α-caroten, β-caroten, luteină, zeaxantină
	Ulva lactuca	β-caroten, luteină
	Vaucheria hamata	β-caroten, violaxantină, luteină
Phaeophyta	*Chaetomorpha linum*	β-caroten
	Chaetomorpha melagonium	β-caroten
	Chorda filum	β-caroten, fucoxantină
	Cystoseira osmundacea	violaxantină, fucoxantină
	Desmarestia aculeata	β-caroten, fucoxantină, sulcatoxantină
	Dictyota dichotoma	β-caroten, luteină, fucoxantină
	Ectocarpus tomentosus	β-caroten, luteină, fucoxantină
	Ectocarpus siliculosus	β-caroten, violaxantină, fucoxantină
	Fucus ceranoides	β-caroten, fucoxantină
	Fucus furcatus	violaxantină, fucoxantină
	Fucus platycarpus	β-caroten, fucoxantină
	Fucus serratus	β-caroten, fucoxantină
	Fucus vesiculosus	β-caroten, fucoxantină, violaxantină, luteină, zeaxantină
	Laminaria andersonii	β-caroten
	Laminaria digitata	β-caroten, luteină, fucoxantină
	Laminaria hyperborea	β-caroten
	Laminaria saccharina	β-caroten, luteină
	Sphacelaria cirrhosa	β-caroten, fucoxantină
Rhodophyta	*Ahnfeltia plicata*	β-caroten, luteină
	Antithamnion plumula	β-caroten
	Ceramium rubrum	α-caroten, β-caroten, taraxantină, luteină
	Chondrus crispus	β-caroten, luteină
	Chylocladia clavellosa	β-caroten
	Corallina officinalis	β-caroten, luteină
	Delesseria alata	β-caroten
	Delesseria sanguinea	β-caroten
	Dilsea edulis	β-caroten, luteină
	Furcellaria fastigiata	β-caroten
	Gelidium corneum	β-caroten, luteină
	Gigartina stellata	β-caroten, luteină
	Halarachnion ligulatum	β-caroten
	Lemania mamillosa	β-caroten, luteină
	Plocamium coccineum	β-caroten, luteină
	Polyides rotundus	β-caroten, luteină
	Polysiphonia fastigiata	β-caroten, luteină, fucoxantină
	Porphyra umbilicalis	β-caroten, luteină
	Rhodomela subfusca	β-caroten

Scanned with OKEN Scanner



Ficoeritrobilina



Ficocianobilina

Fig. 48. — Pigmenţi ficobilinici [119].

Atît pigmenţii carotinoizi cît şi cei ficobilinici reţin selectiv radiaţiile cu lungimea de undă caracteristică spectrelor proprii de absorbţie (tabela 18) şi transmit clorofilei energia necesară procesului de fotosinteză [5].

Tabela 18

Domeniile de absorbţie caracteristice pigmenţilor ficobilinici

Specia de algă	Lungimile de undă (mμ) caracteristice pentru :	
	Ficoeritrobilină	Ficocianobilină
Porphyra tenera	496 ; 546 ; 560	615
Ceramium rubrum	496 ; 529 ; 555	546 ; 621
Porphyra pseudolinearis	—	552 ; 610
Lyngbya lagerheimti	—	620

Caracteristic pentru algele brune şi roşii este procentul majoritar de carotinoide, comparativ cu conţinutul existent de clorofilă. Astfel, fucoxantina, ce imprimă coloraţia particulară algelor brune este prezentă în cantităţi de 5—8 ori mai mari decît β-carotenul şi luteina [38].

Scanned with OKEN Scanner

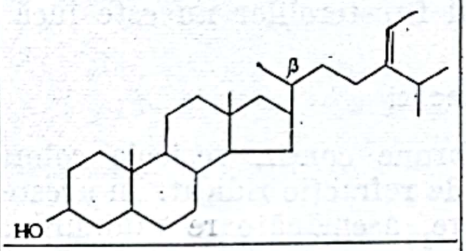
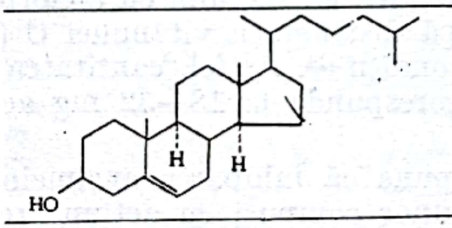
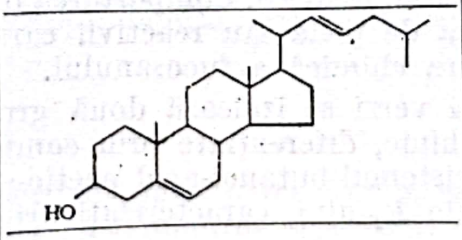
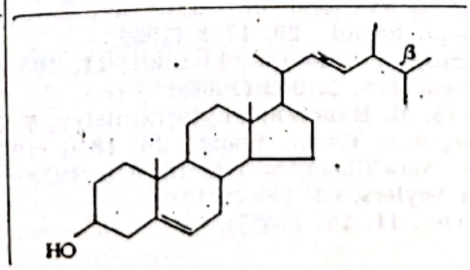
Acești pigmenți se valorifică în țările ce dispun de cantități importante de alge marine [120] (ex. Japonia, Norvegia).

1.2.1.5. Steride

Steridele din regnul vegetal (fitosteride) sînt prezente în cantități mici și în celulele algelor marine. Acești compuși reprezintă de fapt, esteri

Tabela 19

Principalii steroli identificați în algele marine

Sterol	Formula structurală	Specia de algă în care se identifică
Fucosterol		*Fucus vesiculosus* [38] *Pelvetia caniculata* [38] *Cladophora sauterii* [38] *Rhodymenia palmata* [121]
20-α-Fucosterol (sargasterol)		*Sargassum ringolianum* [38]
28-Izofucosterol		*Enteromorpha intestinalis* [122]
Colesterol		*Rhodymenia palmata* [121] *Polyides rotundus* [121] *Chondrus crispus* [123] *Rhodomela confervoides* [123]
24-Metilencolesterol		*Rhodymenia palmata* [121] *Polyides rotundus* [121] *Chondrus crispus* [123] *Rhodomela confervoides* [123]
22-Dehidrocolesterol		*Rhodymenia palmata* [121] *Polyides rotundus* [121] *Chondrus crispus* [123] *Rhodomela confervoides* [123]
24-Oxocolesterol		*Pelvetia caniculata* [124]
Brasicasterol		*Rhodymenia palmata* [121] *Polyides rotundus* [121]

ai acizilor graşi (ex. acizii palmitic, stearic şi oleic) cu monoalcooli superiori (fitosteroli) dintre care, unii identici cu cei din plantele superioare (tabela 19).

Sterolii se pot pune în evidenţă histochimic, cu ajutorul digitoninei, prin formarea cristalilor caracteristici combinaţiei moleculare dintre cei doi compuşi. Izolarea lor din alge se realizează cu solvenţi organici nepolari sau slab polari. Extractele obţinute sînt supuse saponificării (în soluţii alcoolice de hidroxizi alcalini) şi tratării ulterioare cu eter. În majoritatea cazurilor fitosterolii se separă prin cristalizare în urma evaporării eterului [38].

Cromatografia gaz-lichid, alturi de spectroscopia de masă, IR, RMN şi rotaţia optică, se recomandă astăzi ca metode eficiente de studiu şi caracterizare a sterolilor [121].

Rolul fiziologic al fitosterolilor nu este încă precizat.

1.2.1.6. Compuşi fenolici

Celulele algelor brune conţin vezicole colorate (fisode), caracterizate printr-un indice de refracţie ridicat. În aceste fisode s-a descoperit o substanţă reducătoare, asemănătoare taninurilor, denumită fucosan, a cărei structură chimică nu este definită [125, 126].

Rönnerstrand încearcă o estimare cantitativă a conţinutului de fucosan din alge, prin titrarea extractului cu diclorfenolindofenol, în acid metafosforic diluat, după distrugerea vitaminei C (cu ascorbinază) care se dozează în aceleaşi condiţii [114]. Astfel, cantitatea de fucosan găsită în *Ascophyllum nodosum* corespunde la 18—32 mg acid ascorbic/100 g de alge proaspete.

Ulterior, se presupune că inhibarea enzimelor existente în *Fucus vesiculosus* s-ar datora unor compuşi cu acţiune reducătoare de natura polifenolilor [127].

Haug şi Larsen studiază aceste substanţe prezente în *Ascophyllum nodosum* (9 g/100 g material uscat)[125]. Comportarea în reacţiile cu aldehidă formică, gelatină, pudra de piele sau reactivii caracteristici compuşilor fenolici, confirmă natura chimică a fucosanului.

Din algele roşii şi verzi se izolează două grupe de compuşi polifenolici de tip pirocatehinic, diferenţiate prin comportarea lor cromatografică (tabela 20) în sistemul butanol-acid acetic-apă (4 : 1 : 2,2) : polifenolii cu valori mari ale R_F-ului, caracterizaţi prin absenţa zaharurilor

---

[120] A. Jensen, Acta Chem. Scand., **20**, 1728 (1966).
[121] D. R. Ideer, A. Saito, A. Wiseman, Steroids, **11**, 465 (1968).
[122] F. Gibbons, Phytochemistry, **7**, 983 (1968).
[123] A. Alcaide, M. Devys, M. Barbier, Phytochemistry, **7**, 329 (1968).
[124] M. Arne Motzfeldt, Acta Chem. Scand., **24**, 1846 (1970).
[125] A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **12**, 650 (1958).
[126] H. Kylin, Z. Hoppe Seylers, **83**, 171 (1913).
[127] O. Esping, Arkiv Kem., **11**, 167 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 20

Valorile R_F-ului pentru compușii fenolici separați din unele specii de alge marine [129]

Specia de algă	Valorile R_F-ului	
	înainte	după tratare cu acid
Alge verzi		
Dasycladus clavaeformis	0,23 ; 0,51	0,73
Alge roșii		
Polysiphonia brodiaei	0,95	0,95
Polysiphonia nigrescens	0,95	0,95
Polysiphonia violacea	0,95	0,95
Furcellaria fastigiata	0,26—0,31 (patru spoturi)	0,37 ;0,49 ; 0,63
Gelidiella lubrica	0,26—0,32 (patru spoturi)	0,58
Rissoella verruculosa	0,44	0,58

și solubilitate ridicată în majoritatea solvenților organici (specii din genul *Polysiphonia*), alături de polifenolii ce manifestă valori săzute ale R_F-ului, și în compoziția cărora se semnalează prezența monozelor la capătul lanțului macromolecular [128, 129] (tabela 21).

Tabela 21

Conținutul în monoze, legate de compușii polifenolici din unele alge marine

Specia	Monoza	Conținutul în monoze %
Dasycladus clavaeformis	Manoză + galactoză (1 : 2)	7,7
Furcellaria fastigiata	Glucoză	7,0
Wrangelia penicillata	Glucoză + galactoză (1 : 1)	8.95

Conținutul ridicat în zaharuri (7—9%) presupune existența unor mase moleculare ale compușilor polifenolici de ordinul miilor (ex. 7 000 în specia *Dasycladus*)[129].

În ciuda eforturilor depuse, structura acestor substanțe a rămas încă neprecizată [130].

1.2.1.7. Proteine

Utilizarea algelor în hrana oamenilor și animalelor determină inițierea unor studii pentru stabilirea aportului de substanțe nutritive, apreciat prin conținutul de proteine (tabela 22).

Aminoacizii și derivații lor se găsesc sub formă liberă sau participă în structura materiilor proteice (tabela 23).

---

[128] S. Rönnerstrand, Bot. marina, **11**, 106 (1968).
[129] S. Rönnerstrand, Lunds Universitets Arsskraft N.F. Adv., 2, **57**, 3 (1961).
[130] L. Reio, J. Chromatog., **1**, 338 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 22

Cantitatea de proteine din cîteva specii de alge marine [131, 132]

Specia de algă	Locul de recoltare	Proteine %
Fucus virsoides	—	12.3
Cystoseira barbata	—	13,5
Gracillaria compressa	Trieste (Italia)	17,7
Gracillaria confervoides	Goro (Italia)	29,5
Gracillaria confervoides	Grado (Italia)	18,6
Porphyra sp.	India	16,0
Porphyra sp.	Japonia	35,60

Tabela 23

Principalii aminoacizi și derivații lor identificați în unele proteine din algele marine [38, 133]

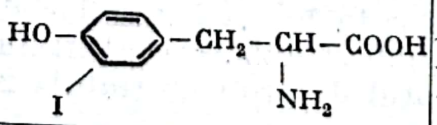
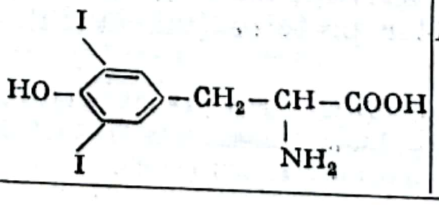
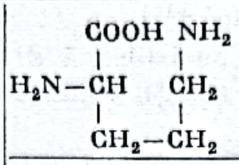
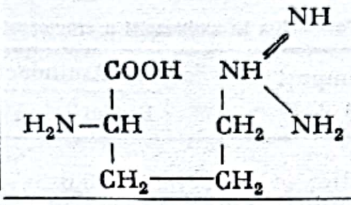
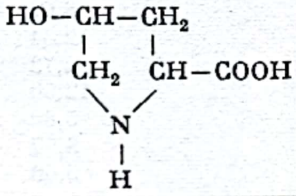
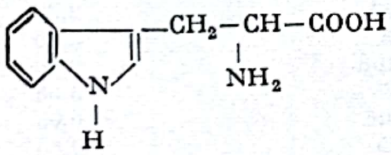
Aminoacidul sau derivatul	Formula structurală	Specia de algă
Alanină	$CH_3-CH(NH_2)-COOH$	Toate speciile
Cisteină	$H_2N-CH(COOH)-CH_2-S-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH$	Toate speciile
Taurină N-(D-2,3-dihidroxi-*n*-propil)-taurină (D-gliceriltaurină)	$CH_2(NH_2)-CH_2-SO_3H$ + $H_2N-CH_2-CH_2-SO_3-CH_2-CHOH-CH_2OH$	*Gigartina leptorhymehos*
N-(1-carboxietil)-taurină	$CH_2(NH-COOC_2H_5)-CH_2-SO_3H$	*Chondrus ocellatus* *Neodelsea yendoana* *Iridea cornucopiae*
Monoiodtirosină (3-iodtirosină)		*Laminaria flexualis* *Laminaria saccharina* *Porphyra umbilicalis*
Acidul iodgorgoic		*Laminaria* sp.

Tabela 23 (urmare)

Aminoacidul sau derivatul	Formula structurală	Specia de algă
Ornitină		*Chondrus crispus*
Arginină		*Chondrus crispus*
Hidroxiprolină		Toate
Triptofan		Toate speciile (0,4—8,8 %)

În alge se remarcă prezenţa unor peptide, proteine şi proteide. Conţinutul de peptide variază între 0,1—0,73 %, raportat la materialul uscat. De exemplu, o tripeptidă formată din unităţi de L-glutamină — fastigiatina — este izolată din specia *Pelvetia fastigiata* [38].

Proteinele solubile se găsesc în celule, sub formă dizolvată sau de geluri hidratate. Din alga roşie *Phyllophora nervosa* se extrag unele proteine de tipul albuminelor, globulinelor şi gluteinelor [133].

Proteinele cu activitate fiziologică specifică din celulele vii, sînt reprezentate prin enzime. S-au izolat astfel oxidazele şi peroxidazele. Numai 43 % din plantele studiate pînă în prezent posedă oxidaze şi 93 % peroxidaze [114].

---

[131] G. Marletta Pertoldi, L. Gabrielli Favretto, L. Favretto, Technica Italiana, Rev. di Ingineria, 34 (1969).

[132] M. P. Tewari Rao, V. Krishnampurty, Curr. Sci., 37, 138 (1968).

[133] I. E. Medvedeva, F. E. Selich, Biokhimia, 33, 635 (1968).

Dintre proteine, se citează cromoproteinele de tipul ficoeritrinei (roşie) şi ficocianinei (albastră). Particulare tuturor algelor roşii, acestea sînt de fapt globuline constituite dintr-o gamă variată de aminoacizi (tabela 24), cu gruparea prostetică reprezentată de pigmenţii ficobilinici (ficoeritrobilina şi ficocianobilina) [5,134].

Ficoeritrina şi ficocianina se izolează din *Porphyra tenera* şi *Tolypothrix tenius*, prin extracţie cu soluţii diluate de săruri şi se separă prin

Tabela 24

Compoziţia în aminoacizi a cromoproteinelor [5]

Compuşi cu azot	Aminoacid, % în:	
	Ficoeritrină	Ficocianină
Acid aspartic	10,0	10,0
Acid glutamic	4,16	3,24
Serină	6,62	6,88
Treonină	2,84	3,61
Glicină	2,73	3,58
Alanină	12,50	8,98
Valină	5,80	5,18
Izoleucină	3,57	4,56
Leucină	5,66	8,43
Fenilalanină	1,62	2,76
Tirosină	2,30	4,92
Prolină	3,86	2,64
Histidină	0,70	0,21
Lisină	3,88	3,91
Arginină	6,03	7,31
Cisteină	0,85	0,95
Metionină	1,74	1,86
Amoniac	1,88	2,20
Total	77,55	81,22

precipitare cu sulfat de amoniu [135,136]. Cele două cromoproteine se deosebesc prin spectrele de absorbţie şi de fluorescenţă, prin masa moleculară (290 000 şi respectiv 275 000) şi prin punctele lor izoelectrice (pH = 4,25 şi pH = 4,5—4,76).

1.2.1.8. Uree şi ureide

În algele brune se semnalează prezenţa ureei şi a purinei, sub forma unui nucleozid, denumit nebularină [137].

[134] R. Lemberg, W. J. Legye, *Hematin Compounds and Bile Pigments*, Intersci., N. Y. 1949.

[135] P. O'Carra, Biochem, J., **94**, 171 (1965).

[136] P. O'Carra, Biochem. J., **99**, 28 (1970).

[137] F. Kasahara, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 1288 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul în metale (raportat la mater

Clasa de alge	Specia	Locul de recoltare	Pierderi la 105 °C %	Cenușă %	Reziduu insolubil în HNO_3 %	Na mg/g	K mg/g	Ca mg/g
Phaeophyta	*Fucus virsoides*	Grignano	9,4	18,3	0,5	12,6 ±0,3	40,1±0,0	25,5±0,6
		S. Croce	9,5	25,8	0,1	27,5 ±0,2	30,8±0,6	20,1±0,5
		Duino	10,6	17,2	1,3	18,6 ±0,3	22,5±0,2	15,2±0,9
	Cystoseira barbata	Grignano	13,8	20,0	1,5	2,60±0,03	33,9±0,0	46,3±1,9
		S. Croce	12,1	21,4	1,3	4,5 ±0,2	51,5±0,3	26,3±0,9
		S. Croce	8,9	23,9	0,6	9,00±0,08	41,7±1,5	37,5±1,8
		Duino	11,5	13,3	1,4	7,6 ±0,2	12,8±0,0	32,5±0,5
	Cystoseira pelagosae	S. Croce	9,3	23,3	1,8	6,8 ±0,2	36,4±3,4	35,1±1,0
	Cystoseira discors	Grignano	11,1	21,4	5,2	3,20±0,04	29,8±0,5	35,0±1,1
	Dictyopteris membranacea	Grignano	10,7	13,1	1,7	6,6 ±0,3	10,5±0,2	33,7±2,2
		Duino	9,1	18,4	1,4	16,2 ±0,4	25,2±0,7	28,5±0,7
		S. Croce	11,6	24,7	2,6	7,1 ±0,5	8,6±0,0	38,8±0,2
	Padina pavonia	Grignano	6,2	62,5	7,9	4,61±0,07	14,5±1,5	191 ±3
		Duino	5,3	71,0	2,3	2,12±0,03	7,5±0,3	230 ±3
	Cladostephus verticillatus	S. Croce	8,3	29,1	8,6	10,2 ±0,0	26,9±0,4	52,3±1,6
	Cladophora prolifera	Grignano	5,9	42,3	8,1	4,6 ±0,1	75,6±1,1	25,9±0,5
Chlorophyta	*Ulva rigida*	Grignano	12,3	23,4	0,7	3,8 ±0,2	16,6±0,3	10,6±0,6
		S. Croce	12,8	15,4	3,7	2,0 ±0,1	4,6±0,3	17,4±0,6
		Duino	11,0	23,5	1,0	4,6 ±0,2	15,4±0,5	9,2±0,3
	Enteromorpha linza	Grignano	11,5	16,1	0,5	7,5 ±0,2	17,0±0,3	13,3±0,1
		S. Croce	12,6	14,8	2,1	2,13±0,11	6,5±0,2	14,6±0,0
	Acetabularia mediterranea	Grignano	4,8	66,3	0,2	2,51±0,12	4,3±0,6	223 ±14
	Dasycladus clavaeformis	Grignano	7,7	45,1	22,4	2,9 ±0,1	7,3±0,4	63,9±0,9
Rhodophyta	*Gracilaria compressa*	Grignano	7,5	36,3	0,7	7,9 ±0,4	98,8±3,1	10,2±0,3
		S. Croce	8,4	28,5	0,4	10,8±0,3	83,1±0,3	10,5±0,6
		Duino	9,8	25,3	0,6	11,5 ±0,2	61,8±3,5	7,50±0,1
	Hypnea musciformis	Grignano	9,9	25,4	1,7	44,1 ±0,4	16,9±0,9	13,7±0,4
		S. Croce	10,7	24,3	0,7	46,7 ±0,2	15,5±0,4	12,2±0,2
	Sphaerococcus coronopifolius	Grignano	9,5	24,4	6,1	1,30±0,08	56,7±0,0	9,2±0,6
	Peyssonnelia squamaria	Grignano	7,3	33,2	12,9	5,3 ±0,1	41,6±1,4	24,1±0,3
	Polysiphonia cfr. fruticulosa	S. Croce	5,1	17,5	2,9	2,4 ±0,1	13,8±0,4	25,8±0,0
	Botryocladia botryoides	Grignano	7,3	49,4	16,4	12,4 ±0,3	42,9±1,6	55,6±0,3
	Alsidium corallinum	Grignano	6,5	25,6	1,7	8,3 ±0,1	49,7±1,6	66,6±0,8
	Laurencia papillosa	Grignano	9,8	48,9	21,2	7,1 ±0,2	24,3±0,0	81,0±0,8

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25

nutul în metale (raportat la material uscat la 105 °C) din cîteva specii de alge marine recoltate în Golful Trieste [138]

K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Co µg/g	Ni µg/g
40,1±0,0	25,5±0,6	8,61±0,12	2,4	106,1±1,2	88,3±4,7	6,1	7,3±0,1
30,8±0,6	20,1±0,5	10,8 ±0,2	3,0	74,3±1,1	66,2±2,3	13,2 ±0,5	9,9±0,2
22,5±0,2	15,2±0,9	9,10±0,12	1,9	80,6±1,1	84,8±3,8	3,8	7,60±0,11
33,9±0,0	46,3±1,9	12,7 ±0,2	2,6	58,9±0,4	275 ±5	9,0	7,7 ±0,2
51,5±0,3	26,3±0,9	14,3 ±0,5	1,9	31,7±0,4	63,9±0,8	10,9±0,7	2
41,7±1,5	37,5±1,8	9,32±0,13	<1	38,2±0,6	177 ±5	3,6	10,4 ±0,3
12,8±0,0	32,5±0,5	7,5 ±0,5	1,7	13,6±0,3	61,9±1,8	11,7 ±0,5	13,2 ±1,0
36,4±3,4	35,1±1,0	8,8 ±0,3	2,4	82,0±2,2	326 ±2,2	27,7 ±0,6	7,9 ±0,7
29,8±0,5	35,0±1,1	15,2 ±0,8	2,3	45,4±1,8	140 ±6	11,50±0,11	12,4 ±0,5
10,5±0,2	33,7±2,2	4,63±0,07	3,8	63,6±0,0	731 ±8	7,6	12,2 ±1,2
25,2±0,7	28,5±0,7	5,52±0,08	1,9	79,5±2,3	654 ±16	8,7	7,5 ±0,2
8,6±0,0	38,8±0,2	4,9 ±0,3	2,5	95,1±2,4	395 ±5	12,9 ±0,8	7,7 ±0,3
14,5±1,5	191 ±3	7,3 ±0,7	3,4	207 ±7	586 ±21	20,8 ±0,8	18,6 ±0,8
7,5±0,3	230 ±3	5,4 ±0,2	8,6±0,1	81,0±1,7	661 ±22	25,3 ±1,2	25,8 ±0,0
26,9±0,4	52,3±1,6	7,12±0,11	12,1±0,2	266 ±14	1368 ±36	12,1 ±1,2	15,8 ±0,3
75,6±1,1	25,9±0,5	8,3 ±0,2	7,92±0,11	470 ± 3	1561 ±17	12,5 ±0,4	16,2 ±0,2
16,6±0,3	10,6±0,6	38,1 ±0,9	1,2	17,0±0,2	77,0±1,3	4,6	3,5
4,6±0,3	17,4±0,6	18,1 ±0,2	1,3	46,0±0,3	84,2±3,0	5,2	2,6
15,4±0,5	9,2±0,3	35,9±1,2	1,2	18,5±0,4	84,7±0,7	3,1	2,6
17,0±0,3	13,3±0,12	27,4 ±0,6	1,9	42,8±0,3	152 ±4	4,0	4,6
6,5±0,2	14,6±0,0	16,4 ±0,5	2,4	15,6±0,2	164 ±3	<2	2,8
4,3±0,6	223 ±14	0,55±0,01	6,44±0,14	34,4±0,4	65,4±0,9	12,2 ±0,1	12,8 ±0,4
7,3±0,4	63,9±0,9	4,51±0,04	10,1 ±0,2	112,1±1,4	2420 ±80	9,6	14,4 ±0,2
98,8±3,1	10,2±0,3	5,7 ±0,9	1,6	53,7±1,9	104 ±2	4,4	3,3
83,1±0,3	10,5±0,6	5,94±0,08	1,2	89,0±1,4	161 ±4	<2	1,2
61,8±3,5	7,50±0,11	4,63±0,03	1,5	77,6±1,2	114,0±1,3	2,6	2,6
16,9±0,9	13,7±0,4	4,8 ±0,1	1,9	45,0±0,3	240 ±7	3,2	3,2
15,5±0,4	12,2±0,2	5,2 ±0,1	1,7	131,3±1,3	315 ±0	4,7	4,7
56,7±0,0	9,2±0,6	10,3 ±0,4	1,7	289 ±0	325 ±15	3,4	4,5
41,6±1,4	24,1±0,3	7,9 ±0,0	4,1	633 ±6	1337 ±20	8,6	16,0 ±0,0
13,8±0,4	25,8±0,0	8,60±0,12	2,4	332 ±7	1022 ±21	4,8	13,6 ±0,2
42,9±1,6	55,6±0,3	12,92±0,06	9,0 ±0,1	642 ±13	1299 ±33	11,2 ±0,2	2,8
49,7±1,6	66,6±0,8	6,10±0,12	1,9	214 ±4	446 ±4	3,4	7,3 ±0,0
24,3±0,0	81,0±0,8	7,8 ±0,5	5,1 ±0,0	235 ±10	1460 ±40	29,7 ±0,0	19,7 ±0,3

Scanned with OKEN Scanner

	Fe µg/g	Co µg/g	Ni µg/g	Cu µg/g	Zn µg/g	Sr µg/g	Mo µg/g	Pb µg/g
	88,3±4,7	6,1	7,3±0,1	9,60±0,14	198 ±4	705±80	<10	9,1
	66,2±2,3	13,2 ±0,5	9,9±0,2	6,6 ±0,5	152 ±2	610±80	12	<5
	84,8±3,8	3,8	7,60±0,11	8,5 ±0,4	181 ±3	780±50	<10	<5
	275 ±5	9,0	7,7 ±0,2	18,6 ±0,2	154 ±5	1490±20	<10	11,6
	63,9±0,8	10,9±0,7	2	4,6	237 ±5	1445±10	13	6,4
	177 ±5	3,6	10,4 ±0,3	3,9	78,2±1,8	1550±20	12	6,0
	61,9±1,8	11,7 ±0,5	13,2 ±1,0	7,7 ±0,2	123 ±4	1610±30	<10	5,8
	326 ±2,2	27,7 ±0,6	7,9 ±0,7	5,6	126 ±3	1890±50	12	10,7
	140 ±6	11,50±0,11	12,4 ±0,5	7,3 ±0,4	98,5±0	1220±10	<10	10,3
	731 ±8	7,6	12,2 ±1,2	19,70±0,14	107 ±3	2162±17	<10	15,2
	654 ±16	8,7	7,5 ±0,2	20,1 ±0,2	99,5±1,4	1840±25	<10	14,9
	395 ±5	12,9 ±0,8	7,7 ±0,3	9,2 ±0,2	106 ±1	1890±30	10	15,4
	586 ±21	20,8 ±0,8	18,6 ±0,8	9,8 ±0,3	134 ±3	4600±170	17	39,3±0,5
	661 ±22	25,3 ±1,2	25,8 ±0,0	17,1 ±1,7	362 ±5	5680±90	14	37,9±0,5
	1368 ±36	12,1 ±1,2	15,8 ±0,3	11,4 ±0,3	107 ±2	1133±9	10	22,8±0,5
	1561 ±17	12,5 ±0,4	16,2 ±0,2	25,9 ±0,4	16,2±0,2	1046±3	31	50,1±1,6
	77,0±1,3	4,6	3,5	9,4 ±0,5	32,8±0,5	85±1	22	9,4
	84,2±3,0	5,2	2,6	11,7 ±0,2	185 ±4	94±0	13	10,4
	84,7±0,7	3,1	2,6	7,3 ±0,2	56,5±2,5	84±1	12	12,5
	152 ±4	4,0	4,6	9,2 ±0,2	101 ±3	115±2	11	9,2
	164 ±3	<2	2,8	9,7 ±0,4	74,8±1,2	190±7	16	6,5
	65,4±0,9	12,2 ±0,1	12,8 ±0,4	5,9 ±0,4	39,4±1,4	6400±40	90,5±1,2	48,9±1,3
	2420 ±80	9,6	14,4 ±0,2	27,3 ±0,3	56,1±0,8	549±9	42	29,8±0,6
	104 ±2	4,4	3,3	6,0 ±0,3	49,4±2,0	111±5	11	<5
	161 ±4	<2	1,2	1,2	35,8±1,3	78±1	12	<5
	114,0±1,3	2,6	2,6	7,3 ±0,4	30,4±3,4	94±4	11	5
	240 ±7	3,2	3,2	6,5 ±0,3	37,6±0,7	94±2	13	<5
	315 ±0	4,7	4,7	5,9 ±0,4	24,8±0,8	148±7	24	<5
	325 ±15	3,4	4,5	9,1 ±0,3	71,6±0,4	153±3	14	12,5
	1337 ±20	8,6	16,0 ±0,0	27,0 ±0,0	105 ±2	35±1	25	37,5±1,1
	1022 ±21	4,8	13,6 ±0,2	16,3 ±0,6	115,3±1,1	308±6	24	5,9
	1299 ±33	11,2 ±0,2	2,8	36,3 ±0,5	191 ±3	878±11	28	51,7±0,8
	446 ±4	3,4	7,3 ±0,0	23,1 ±0,7	94,5±0,9	248±3	19	9,7
	1460 ±40	29,7 ±0,0	19,7 ±0,3	12,9 ±0,2	121,6±1,7	1270±30	12	19,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 25

Conținutul în metale (raportat la material uscat la 105 °C) din cîteva specii de alge marine recoltate în Golful Trieste [138]

	K mg/g	Ca mg/g	Mg mg/g	Cr µg/g	Mn µg/g	Fe µg/g	Co µg/g
	40,1 ± 0,0	25,5 ± 0,6	8,61 ± 0,12	2,4	106,1 ± 1,2	88,3 ± 4,7	6,1
	30,8 ± 0,6	20,1 ± 0,5	10,8 ± 0,2	3,0	74,3 ± 1,1	66,2 ± 2,3	13,2 ± 0,5
	22,5 ± 0,2	15,2 ± 0,9	9,10 ± 0,12	1,9	80,6 ± 1,1	84,8 ± 3,8	3,8
3	33,9 ± 0,0	46,3 ± 1,9	12,7 ± 0,2	2,6	58,9 ± 0,4	275 ± 5	9,0
	51,5 ± 0,3	26,3 ± 0,9	14,3 ± 0,5	1,9	31,7 ± 0,4	63,9 ± 0,8	10,9 ± 0,7
8	41,7 ± 1,5	37,5 ± 1,8	9,32 ± 0,13	< 1	38,2 ± 0,6	177 ± 5	3,6
2	12,8 ± 0,0	32,5 ± 0,5	7,5 ± 0,5	1,7	13,6 ± 0,3	61,9 ± 1,8	11,7 ± 0,5
	36,4 ± 3,4	35,1 ± 1,0	8,8 ± 0,3	2,4	82,0 ± 2,2	326 ± 2,2	27,7 ± 0,6
1	29,8 ± 0,5	35,0 ± 1,1	15,2 ± 0,8	2,3	45,4 ± 1,8	140 ± 6	11,50 ± 0,11
	10,5 ± 0,2	33,7 ± 2,2	4,63 ± 0,07	3,8	63,6 ± 0,0	731 ± 8	7,6
	25,2 ± 0,7	28,5 ± 0,7	5,52 ± 0,08	1,9	79,5 ± 2,3	654 ± 16	8,7
	8,6 ± 0,0	38,8 ± 0,2	4,9 ± 0,3	2,5	95,1 ± 2,4	395 ± 5	12,9 ± 0,8
	14,5 ± 1,5	191 ± 3	7,3 ± 0,7	3,4	207 ± 7	586 ± 21	20,8 ± 0,8
	7,5 ± 0,3	230 ± 3	5,4 ± 0,2	8,6 ± 0,1	81,0 ± 1,7	661 ± 22	25,3 ± 1,2
	26,9 ± 0,4	52,3 ± 1,6	7,12 ± 0,11	12,1 ± 0,2	266 ± 14	1368 ± 36	12,1 ± 1,2
	75,6 ± 1,1	25,9 ± 0,5	8,3 ± 0,2	7,92 ± 0,11	470 ± 3	1561 ± 17	12,5 ± 0,4
	16,6 ± 0,3	10,6 ± 0,6	38,1 ± 0,9	1,2	17,0 ± 0,2	77,0 ± 1,3	4,6
	4,6 ± 0,3	17,4 ± 0,6	18,1 ± 0,2	1,3	46,0 ± 0,3	84,2 ± 3,0	5,2
	15,4 ± 0,5	9,2 ± 0,3	35,9 ± 1,2	1,2	18,5 ± 0,4	84,7 ± 0,7	3,1
	17,0 ± 0,3	13,3 ± 0,12	27,4 ± 0,6	1,9	42,8 ± 0,3	152 ± 4	4,0
	6,5 ± 0,2	14,6 ± 0,0	16,4 ± 0,5	2,4	15,6 ± 0,2	164 ± 3	< 2
	4,3 ± 0,6	223 ± 14	0,55 ± 0,01	6,44 ± 0,14	34,4 ± 0,4	65,4 ± 0,9	12,2 ± 0,1
	7,3 ± 0,4	63,9 ± 0,9	4,51 ± 0,04	10,1 ± 0,2	112,1 ± 1,4	2420 ± 80	9,6
	98,8 ± 3,1	10,2 ± 0,3	5,7 ± 0,9	1,6	53,7 ± 1,9	104 ± 2	4,4
	83,1 ± 0,3	10,5 ± 0,6	5,94 ± 0,08	1,2	89,0 ± 1,4	161 ± 4	< 2
	61,8 ± 3,5	7,50 ± 0,11	4,63 ± 0,03	1,5	77,6 ± 1,2	114,0 ± 1,3	2,6
	16,9 ± 0,9	13,7 ± 0,4	4,8 ± 0,1	1,9	45,0 ± 0,3	240 ± 7	3,2
	15,5 ± 0,4	12,2 ± 0,2	5,2 ± 0,1	1,7	131,3 ± 1,3	315 ± 0	4,7
	56,7 ± 0,0	9,2 ± 0,6	10,3 ± 0,4	1,7	289 ± 0	325 ± 15	3,4
	41,6 ± 1,4	24,1 ± 0,3	7,9 ± 0,0	4,1	633 ± 6	1337 ± 20	8,6
	13,8 ± 0,4	25,8 ± 0,0	8,60 ± 0,12	2,4	332 ± 7	1022 ± 21	4,8
	42,9 ± 1,6	55,6 ± 0,3	12,92 ± 0,06	9,0 ± 0,1	642 ± 13	1299 ± 33	11,2 ± 0,2
	49,7 ± 1,6	66,6 ± 0,8	6,10 ± 0,12	1,9	214 ± 4	446 ± 4	3,4
	24,3 ± 0,0	81,0 ± 0,8	7,8 ± 0,5	5,1 ± 0,0	235 ± 10	1460 ± 40	29,7 ± 0,0

Scanned with OKEN Scanner

1.2.2. Constituenți anorganici

Algele conţin toate elementele existente în apa mării, înmagazinate uneori în cantităţi înmiite [138–140,142].

Participarea acestor plante la purificarea apelor poluate cu elemente radioactive [140,141], utilizarea lor ca aliment, furaj, îngrăşământ [138,139], sau ca materie primă pentru extracţia unor metaloizi [143], a determinat o serie de investigaţii privitoare la modul şi nivelul de preluare a constituenţilor anorganici [139,141,144–147], de către alge alături de dozarea cantitativă a acestor elemente [138–140,142,143].

1.2.2.1. Metale

Studiile efectuate asupra conţinutului de metale existente în algele recoltate din Golful Trieste, evidenţiază capacitatea lor specifică de reţinere a acestor elemente [138] (tabela 25). Astfel, conţinutul maxim de sodiu şi potasiu stabilit pentru algele verzi este inferior celui existent în algele brune şi roşii. În speciile considerate, cantitatea de calciu variază între 7,5 şi 230 mg/g. În ceea ce priveşte magneziul, concentraţiile cele mai ridicate sînt înregistrate în algele roşii (38 mg/g). Dintre elementele prezente în cantitate mai mică, predomină ferul şi stronţiul. Algele verzi comparativ cu cele brune sînt mai sărace în stronţiu. Celelalte metale, participă în cantităţi mici (în unele cazuri numai ca urme), însă suficiente pentru a constitui surse de microelemente în alimentaţie.

Pentru specia *Phyllophora nervosa*, existentă în Marea Neagră, cercetătorii români stabilesc un conţinut ridicat în mangan (2,71%) şi potasiu (3,35%)[140b].

Capacitatea specifică de concentrare a elementelor determină utilizarea algelor în colectarea substanţelor radioactive poluante (ex. ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{100}Ru, ^{65}Zn)[141]. Se constată că radioactivitatea apei de mare poate fi redusă cu 50%, prin selecţionarea acelor specii de alge particulare izotopului considerat. Astfel, în timp ce algele verzi acumulează 60—90% din ^{65}Zn (ex. specia *Enteromorpha*, 97%), algele brune reţin 20—30% din ^{90}Sr (ex. specia *Sargassum*).

---

[138] L. Favretto, G. Marlleta Pertoldi, B. Stancher, L. Gabrielli Favretto, Rass. Chim., **21**, 76 (1969).
[139] A. Haug, O. Smidsrød, Nature, **215**, 1167 (1967).
[140b] a. R. Strauss, Int. Rev. Gesamten. Hydrobiol., **52**, 465 (1967).
b. Gh. Botez, A. Mayer, El. Diaconescu, Stud. şi cerc. de chimie, **8**, 211 (1957).
[141] J. M. Parekh, T. S. Talreja, B. J. Bhalala, Y. A. Doshi, Curr. Sci., **38**, 308 (1969).
[142] L. Gabrielli Favretto, G. Marlleta Pertoldi, Technica Italiana, **34**, 1 (1969).
[143] J. M. Parekh, B. J. Bhalala, T. S. Talreja, Y. A. Doshi, Curr Sci., **38**, 268 (1969).
[144] J. Roche, C.R. Soc. Biol., **160**, 2008 (1966).
[145] H. Stephen, Can. J. Bot., **47**, 1611 (1969).
[146] G. Calzolari, L. Favretto, G. Marletta Pertoldi, Analyst, **94**, 724 (1969).
[147] M. Pedersen, Physiol. Plant., **22**, 680 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

Această comportare, este determinată atît de forma sub care se găsesc elementele poluante în apa de mare şi nivelul de radiaţie (optim $10^{-10} \div 10^{-11}$ curie), cît şi de caracteristicile biologice şi densitatea plantelor subacvatice.

1.2.2.2. Metaloizi

Algele marine sînt în general bogate în halogeni (clor, brom, iod). Prezenţa lor în aceste plante a determinat efectuarea unor studii pentru precizarea formei şi cantităţii existente în diferite specii.

Literatura oferă deocamdată informaţii privitoare numai la starea în care se găseşte iodul. Potrivit unor lucrări efectuate de Okuda şi Etto, acesta ar participa în structura unor compuşi organici [148]. După alţi autori însă, el ar forma combinaţii anorganice [149,150].

Multe alge marine posedă capacitatea de a pune iodul în libertate, proprietate ce serveşte drept criteriu de apreciere a posibilităţilor de valorificare prin extracţie a acestui halogen. Iodul este eliberat de celulele din epidermă şi procesul pare a fi dependent de activitatea meristematică. Separarea lui are loc ca un rezultat al acţiunii oxidazei în prezenţa oxigenului.

În general, conţinutul de clor în alge variază între 1—10% iar bromul şi iodul se găsesc în proporţie de 0,1% [146].

Aplicarea metodei polarografice permite dozarea halogenilor (tabela 26), înregistrînd pentru clor şi iod curbele anodice iar pentru brom curba catodică, după o oxidare cantitativă a ionilor de brom la bromat [142,143].

În toate plantele studiate, clorul depăşeşte cantitativ ceilalţi halogeni şi predomină alături de brom şi iod în algele roşii.

Conţinutul bogat în metaloizi a determinat utilizarea cenuşei de alge pentru extragerea iodului încă din secolul al XVII-lea [10]. Acest procedeu se mai păstrează şi astăzi în ţări ca India, care nu posedă alte surse în afara unor alge bogate în iod.

Factorii determinanţi în acumularea eficientă a unor cantităţi mari de halogen s-au precizat prin intermediul izotopului ^{131}I.

Pe această cale s-au recomandat pentru valorificarea iodului unele specii de tipul *Myrioglea* (accesibilă sezonial) alături de *Cystoseira indica* (accesibilă în tot timpul anului), care pot fi cultivate în condiţii artificiale de mediu şi iluminare, favorabile proceselor biologice legate de concentrarea acestui element [143].

În concluzie, în ţările ce dispun de importante rezerve de alge, sodiul, potasiul şi iodul se valorifică ca subproduse rezultate din procesul tehnologic de separare a polizaharidelor [137].

---

[148] Y. Okuda, T. Etto, J. Agric. Imp. Univ. Tokyo, **5**, 341 (1916).
[149] H. Kylin, Z. Physiol. Chem., **191**, 200 (1930).
[150] B. A. Trofimov, Planta, **23**, 56 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 26

Conținutul în halogeni (raportat la material uscat la 105°C) din cîteva specii de alge recoltate în Golful Trieste [143]

Clasa de alge	Specia	Locul de recoltare	Pierderi la 105°C %	Cenușă %	Clor mg/g	Brom mg/g	Iod mg/g
Chlorophyta	*Ulva rigida*	Grignano	12,3	23,4	13,6	0,189	0,033
		S. Croce	12,8	15,4	4,75	0,239	0,049
		Duino	11,0	23,5	2,79	0,438	0,032
	Enteromorpha linza	Grignano	11,5	16,1	11,0	0,401	0,059
		S. Croce	12,6	14,8	4,15	0,275	0,052
	Acetabularia mediterranea	Grignano	4,8	66,3	1,62	0,052	0,02
Phaeophyta	*Fucus virsoides*	Grignano	9,4	18,3	8,43	0,169	0,307
		S. Croce	9,5	25,8	14,2	0,118	0,284
		Duino	10,6	17,2	10,2	0,174	0,210
	Cystoseira barbata	Grignano	13,8	20,0	26,1	0,138	0,074
		S. Croce	12,1	21,4	37,8	0,289	0,089
		S. Croce	8,9	23,9	27,0	0,161	0,296
		Duino	11,5	13,3	14,3	0,124	0,150
	Cystoseira pelagosae	S. Croce	9,3	23,3	40,0	0,305	0,116
	Cystoseira discors	Grignano	11,1	21,4	13,9	0,363	0,095
	Dictyopteris membranacea	Grignano	10,7	13,1	30,6	0,202	0,070
		S. Croce	11,6	24,7	12,3	0,163	0,093
		Duino	9,1	18,4	39,0	0,091	0,091
	Padina pavonia	Grignano	6,2	62,5	14,0	0,053	0,043
		S. Croce	5,8	61,3	7,76	0,054	0,040
		Duino	5,3	71,0	8,89	0,077	0,043
	Cladostephus verticillatus	S. Croce	8,3	29,1	18,4	0,718	2,83
	Cladophora prolifera	Grignano	5,9	42,3	37,1	0,492	0,952
Rhodophyta	*Gracillaria compressa*	Grignano	7,5	36,3	238	0,344	0,273
		S. Croce	8,4	28,5	132	0,945	0,190
		Duino	9,8	25,3	103	0,574	0,309
	Hypnea musciformis	Grignano	9,9	25,4	13,3	0,644	0,165
		S. Croce	10,7	24,3	17,5	1,29	0,275
	Sphaerococcus coronopifolius	Grignano	9,5	24,4	80,0	4,36	24,8
	Polysiphonia cfr. fructiculosa	S. Croce	5,1	17,5	48,7	17,6	0,475
	Botryocladia botryoides	Grignano	7,3	49,4	47,7	0,585	0,245

Compoziția chimică a algelor marine în ansamblu, trebuie considerată însă funcție de o seamă de factori determinanți, care hotărăsc și justifică raportul componenților cît și prezența sau absența în algă a unui anumit compus particular.

1.2.3. Factori determinanți de compoziție

Problema valorificării eficiente a principalilor constituenți ai algelor marine presupune o cunoaștere a factorilor ce determină cantitatea de compus utilizabil din planta recoltată.

Experiențele au demonstrat că procentul de participare a diferiților componenți variază funcție de specia de algă, elementul anatomo-morfologic, sezonul și zona de recoltare.

Prin urmare, pentru izolarea unui anumit component, recoltarea algelor trebuie făcută ținînd seamă de toți acești factori enumerați. Această dependență este proprie tuturor algelor, așa cum dealtfel se remarcă din datele prezentate anterior. De aceea, în cele ce urmează, se exemplifică corelația „compoziție chimică — factori determinanți" pentru cazul algelor brune.

1.2.3.1. Specia de algă

Participarea acidului alginic în compoziția chimică a plantelor este determinată de specia de algă. Excluzînd alți factori, cu influențe asupra cantității de acid alginic biosintetizat, se constată că procentul de acizi uronici variază cu specia și chiar cu varietatea de algă brună (tabela 27)[9,141].

Tabela 27

Variația conținutului de acid alginic și metale, funcție de specia de algă brună[9,141]

Specia de algă	Locul de recoltare	Sezonul de recoltare	Acid manuronic, %, acid alginic %	Metale bivalente, mmoli/g, substanță uscată		
				Ca	Mg	Sr
Ascophylum nodosum	Flakk	6.XI	65	0,127	0,340	0,00536
Pelvetia caniculata	Flakk	6.XI	56,50	0,122	0,332	0,00525
Egregia laevigata	California		19,1	—	—	—
Egregia menziezii	,,		18,7	—	—	—
Laminaria andersonii	,,		28,8	—	—	—
Laminaria cloustonii	Scoția		14—24	—	—	—
Laminaria saccharina	,,		12—23	—	—	—
Sargassum sp.	Filipine		13,3—17,2	—	—	—
Sargassum tennerium	Capul Comorin		34,6	—	—	—
Sargassum wrightii	,,		29,8	—	—	—

1.2.3.2. Elementul anatomo-morfologic al algei

Compoziția chimică a algelor brune prezintă diferențieri chiar în cadrul aceleiași plante, înregistrînd variații importante, funcție de elementul morfologic sau anatomic izolat, după recoltare (tabelele 28 și 29)[9,141].

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 28

Distribuția conținutului de acid alginic și metale pe elemente morfologice[9,141]

Specia de algă	Elementul morfologic	Locul de recoltare	Sezonul de recoltare	Ac. manuronic, %, ac. alginic, %	Metale bivalente, în mmoli/g subst. uscată		
					Ca	Mg	Sr
Laminaria hyperborea	Tulpiniță	Munkholmen	9.I.	50,00	0,222	0,284	0,0107
	Filoid	,,	9.I.	65,50	0,152	0,396	0,00605
Laminaria digitata	Filoid	Scoția	—	31,9	—	—	—
	Cauloid	,,	—	33,3	—	—	—
Laminaria stenophylla	Filoid	Scoția	—	40,1	—	—	—
	Cauloid	,,	—	39,2	—	—	—
Macrocystis pyrifera	Filoid	California	—	16,2	—	—	—
	Cauloid	,,	—	18,2	—	—	—
Nereocystis luetkeana	Filoid	California	—	14,4	—	—	—
	Cauloid	,,	—	13,6	—	—	—
Pelagophycus porra	Filoid	California	—	16,1	—	—	—
	Cauloid	,,	—	15,9	—	—	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 29

Variația conținutului de acid manuronic și metale funcție de elementele anatomice [141]

Specia de algă	Elementul anatomic	Acid manuronic %	Metale bivalente, în mmoli/g substanță uscată		
			Ca	Mg	Sr
Laminaria hyperborea — Hustad — 4.V.	Tulpiniță Cortex exterior	30,50	0,373	0,190	0,0249
	Cortex interior	35,40	0,355	0,195	0,0196
	Țesut periferic, porțiune superioară	41,20	0,282	0,316	0,0140
	Măduvă, porțiune superioară	48,00	0,340	0,510	0,0150

1.2.3.3. Zona de recoltare

Datele experimentale demonstrează și în acest caz, influența zonei de recoltare (compoziția apei marine, relief, climă ș.a.) asupra constituenților algelor brune.

S-a arătat că algele marine conțin multe din elementele prezente în apa mării, pe care le pot acumula în cantități apreciabile.

Salinitatea scăzută a apei micșorează conținutul de fucosan [125] (puterea reducătoare scade de la 1,57 mechiv./g la 0,11 mechiv./g) și favorizează sensibil conținutul de niacină și biotină (niacină, de la 10,5 la 19,5 μg/g substanță uscată; biotină, de la 0,12 la 0,45 μg/g substanță uscată)[151].

Dacă considerăm alga brună ca un material cu proprietăți schimbătoare de ioni, imersat în apa mării și dacă presupunem că diferitele reacții de schimb ionic pot fi privite independent una de alta, se poate calcula coeficientul de selectivitate pentru reacția de schimb ionic prin relația:

$$K^{Me^{I}}_{Me^{II}} = \frac{(Me^{I})_{al}\,(Me^{II})_{a}}{(Me^{II})_{al}\,(Me^{I})_{a}} \qquad (1)$$

în care s-a notat cu „al" alga brună și cu „a" apa mării.

Rezultatele experimentale au demonstrat că, conținutul mare de metal bivalent (calciu, magneziu și stronțiu) din alga brună este determinat de schimbul ionic ce are loc între apa de mare și alginatul din plantă [139].

În tabela 30 sînt prezentate variațiile în conținutul de metale și halogeni în funcție de locul recoltării, pentru cîteva specii de alge brune [38,142].

Urmărind modificările în conținutul de acid alginic, funcție de zona de recoltare, se constată variații importante (tabela 31) în cadrul

[151] A. Haug, B. Larsen, Nature, **181**, 1225 (1958).

Tabela 30

Conținutul în metale și halogeni (raportat la substanță uscată) funcție de zona de recoltare [133,142]

Specia	Locul de recoltare	Cenușă %	Halogeni, mg/g			Metale, mg/g			
			Cl	Br	I	Na	K	Ca	Mg
Fucus virsoides	Grignano	18,3	8,43	0,169	0,307	12,6	40,1	25,5	8,6
	S. Croce	25,8	14,2	0,118	0,284	27,5	30,8	20,1	10,8
	Duino	17,2	10,2	0,174	0,210	18,6	22,5	15,2	9,10
Cystoseira barbata	Grignano	20,0	26,1	0,138	0,074	2,6	33,9	46,3	12,7
	S. Croce	21,4	37,8	0,289	0,089	4,5	51,5	26,3	14,3
	Duino	13,3	14,3	0,124	0,150	7,6	12,8	32,5	7,5
Dictyopteris membranacea	Grignano	13,1	30,6	0,202	0,070	6,6	10,5	33,7	4,6
	S. Croce	24,7	12,3	0,163	0,093	7,1	8,6	38,8	4,9
	Duino	18,4	39,0	0,091	0,091	16,2	25,2	28,5	5,5
Padina pavonia	Grignano	62,5	14,0	0,053	0,043	4,6	14,5	191,0	7.3
	S. Croce	61,3	7,76	0,054	0,040	2,12	7,5	230,0	5,4
Cladostephus verticillatus	Duino	71,0	8,89	0,077	0,043	10,2	26,9	52,3	7,12
	S. Croce	29,1	18,4	0,718	2,83	4,6	75,6	25,9	8,3

Tabela 31

Variația conținutului de acid alginic, funcție de zona de recoltare [141,152]

Specia de algă	Zona de recoltare	Acid alginic %
Laminaria digitata (filoid)	Anglia (Loch Melfort)	19,30
	Canada	31,9
Laminaria cloustonii	Anglia (Scoția)	14—24
	Anglia (Cullipool)	10,00
Sargassum sp.	Filipine	13,3—17,2
	Cap Comorin	29,8—34,6

aceloraşi specii, condiţionate de aşezarea geografică. Mai mult chiar, aceste oscilaţii sînt evidente, în cazul unor perimetre mai restrînse, localizate în interiorul aceleiaşi zone [141,152].

1.2.3.4. Anotimpul de recoltare

Modificările biochimice ce intervin în cursul perioadei vegetative, funcţie de anotimp, sînt riguros reflectate în variaţia compoziţiei chimice a algelor brune.

[152] G. K. Yatsenko, Nauch. Dokl. Uspehii, Shkoly Biol. Nauki, **1**, 149 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

Aceste transformări după sezon, ale conţinutului chimic din algele brune, pot fi urmărite în figura 49[6].

Se constată un conţinut maxim: primăvara în grăsimi, proteine, acid alginic şi cenuşă, iar toamna în manită şi laminarină. Aceeaşi variaţie a componenţilor este prezentată şi în tabela 32 [152,153].

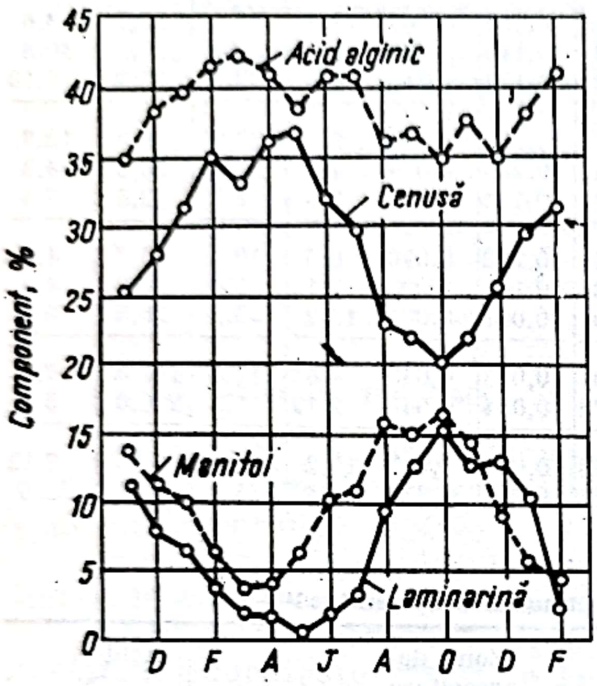


Fig. 49. — Variaţia compoziţiei chimice după sezon (noiembrie—februarie) la alga *Laminaria digitata* — filoid[6].

Tabela 32

Variaţia unor constituenţi valorificabili, funcţie de anotimpul de recoltare [152,153]

Specia de algă	Elementul morfologic	Perimetrul de recoltare	Data	Compoziţie chimică, %			
				Cenuşă	Manitol	Laminarină	Acid alginic
Laminaria digitata	Filoid	Loch Melfort (Anglia)	11.VI	19,30	25,50	14,00	19,30
			16.X	19,30	17,80	23,80	19,30
Cystoseira barbata	—	Marea Neagră	VI — X	—	14,00	—	—
			XII — II	—	4,5	—	41,9
Ecklonia radiata	—	—	V	—	6,7	9,8	30,2
			IX	—	16,7	0	17,0

Observaţiile menţionate mai sus sînt utile pentru fixarea sezonului corect de recoltare în vederea obţinerii unei cantităţi maxime din componentul urmărit în valorificare.

[153] C. M. Stewart, H. G. Higgins, S. Austin, Nature, **192**, 1208 (1961).

1.2.3.5. Condiţiile de depozitare

Durata şi condiţiile de depozitare ale algelor brune aduc de asemenea unele modificări, reflectate în structura şi concentraţia componenţilor [153].

În această idee, considerarea compoziţiei chimice a algelor marine, dependentă de toţi aceşti factori analizaţi, evidenţiază importanţa alegerii speciei, a elementului morfologic şi a anotimpului de recoltare, pentru o valorificare eficientă.

Intervenţia factorilor menţionaţi apare perfect justificată, dacă considerăm reacţiile de biosinteză şi schimb ionic ca procese dependente de ţesutul viu şi de condiţiile de mediu.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 2

VALORIFICAREA PRINCIPALILOR COMPONENȚI AI ALGELOR MARINE

2.1. Recoltarea algelor marine

Rezervele de alge alături de posibilitățile de recoltare, condiționează măsura în care se poate asigura valorificarea lor economică.

În general, aplicarea metodelor de recoltare este determinată de tipul plantei ce urmează a fi supusă prelucrării. Utilizarea mijloacelor mecanizate (fig. 50) este rentabilă numai în cazul culturilor de alge, sau în condiții naturale pentru un număr restrîns de specii [1].

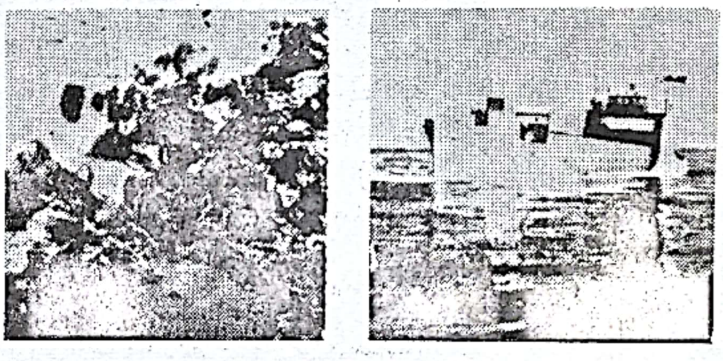


Fig. 50. — Aspecte ale recoltării mecanizate a algelor marine[1].

Cea mai mare parte a algelor marine se recoltează și astăzi manual sau cu mijloace rudimentare (greble, prăjini cu seceri etc.)[2] (fig. 51).

De asemenea, se remarcă posibilitatea colectării unor cantități importante de plante aduse de valuri sau rămase pe țărm în perioadele de reflux (fig. 52).

Principalele puncte de recoltare ale algelor brune, de exemplu, situate în Franța (Bretonia), Scoția și Irlanda, Norvegia, S.U.A. și Japonia, determină în aceste țări existența unor industrii dezvoltate de alginați. În scopul valorificării se colectează specii cu un conținut ridicat în acid alginic, ca: *Macrocystis* sp. (California), *Ecklonia* și *Eisenia*

---

[1] * * * CIBA Rundschau 1969 1-prospect.

[2] V. CHAPMAN, *Morskie vodorosli i ih ispolizovanie*, trad. din limba engleză, Moscova, 1950.

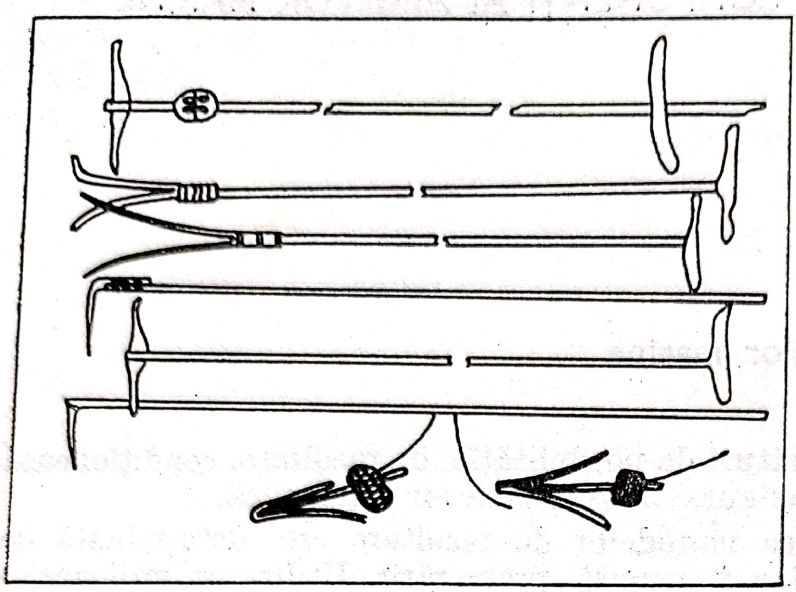


Fig. 51. — Unelte utilizate la recoltarea algelor marine[2].

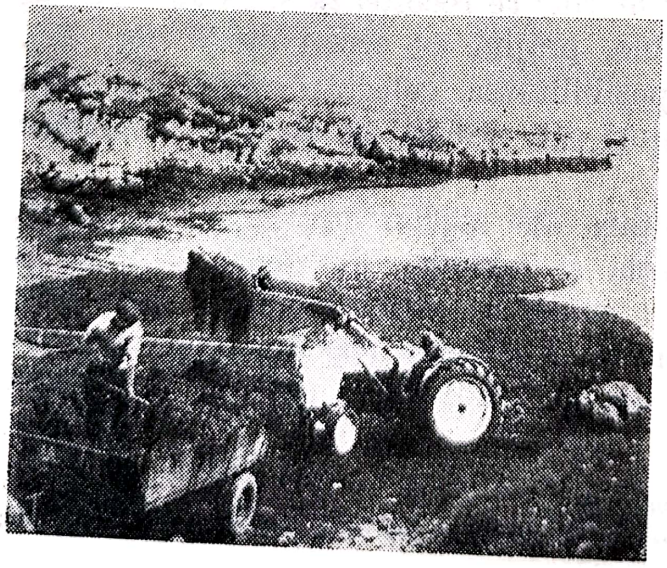


Fig. 52. — Aspecte ale colectării algelor aduse de valurile mării la țărm[1].

Scanned with OKEN Scanner

sp. (Japonia), *Macrocystis* şi *Ecklonia* sp. (Australia), *Macrocystis*, *Lessonia* şi *Durvillea* sp. (America de Sud)[3].

2.2. Procedee de prelucrare a algelor marine

2.2.1. Arderea

Cenuşa rezultată prin arderea algelor (ex. *Laminariales* şi *Fucales*) se valorifică începînd din secolul al XVIII-lea sub diverse denumiri comerciale (sodă de Barilla, Kelp, sau sodă de Varech). În insulele Hebride, numai la începutul secolului al XIX-lea, cantitatea de cenuşă utilizată se ridică la aproximativ 200 000 tone. În perioada următoare, pentru ardere se recoltează 400 000 tone alge în ţările nordice, 100 000 tone în Franţa iar cantităţi mai mici în Elveţia şi Danemarca [2].

Datorită conţinutului ridicat în sodiu şi potasiu, cenuşa de alge se folosea la început pentru fabricarea săpunului, sticlei şi ceramicii, iar apoi drept îngrăşământ şi materie primă pentru extragerea sărurilor de potasiu [4].

Cenuşa algelor marine se apreciază calitativ şi cantitativ după conţinutul de săruri ale metalelor alcaline [2] (tabela 33).

Tabela 33

Conţinutul în săruri de sodiu şi potasiu pentru două tipuri de cenuşă [2]

Substanţe componente %	Cenuşă de calitate bună	Cenuşă de calitate inferioară
Săruri de potasiu	15,1—21,95	5,75— 8,50
Săruri de sodiu	13,7—16,85	2,55—10,05

Descoperirea iodului în produsul rezultat la arderea algelor (tabela 34) a rezolvat parţial problema unei materii prime pentru extracţia acestui halogen [2]. Procedeul propus a fost parţial abandonat în momentul

Tabela 34

Cantitatea de iod în cîteva specii de alge şi în cenuşa lor [2]

Specia	Locul de recoltare	Iod în alge %	Cenuşă %	Iod în cenuşă %
Ecklonia sp.	Tiba	0,23	54,8	0,4
	Yamaguti	0,25	47,2	0,5
Eisenia sp.	Yamaguti	0,3	50,9	0,5
Laminaria sp.	Hokaido	0,2	18,7	1,0

[3] F. E. Round, *The Biology of Algae*, Edit. Edward Arnold, LTD, London, 1965, p. 211.

[4] Shokuda Sauro, Iwamoto Iasîmi, *Suisan Shokubuzu Kaku*, Edit. Koseisha Koseikaku Tokyo, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

în care iodul s-a obţinut ca produs secundar la fabricarea salpetrului de Chile [5].

Speciile de *Laminaria* care se caracterizează printr-un conţinut ridicat de iod, constituie şi astăzi o sursă importantă pentru extracţia acestui element [2].

2.2.2. Distilarea uscată

Un alt mod de valorificare a algelor îl constituie distilarea uscată. Utilizarea procedeului schematizat în figura 53, conduce la realizarea unor produse valoroase. Astfel, din 100 tone de alge (ex. *Macrocystis* sp.) se obţin 12 tone de material uscat care dau prin distilare : 2,3 tone gaz, 2,3 tone amoniac, 3 tone săruri de potasiu, 1,2 tone cărbune şi 9 kg iod.

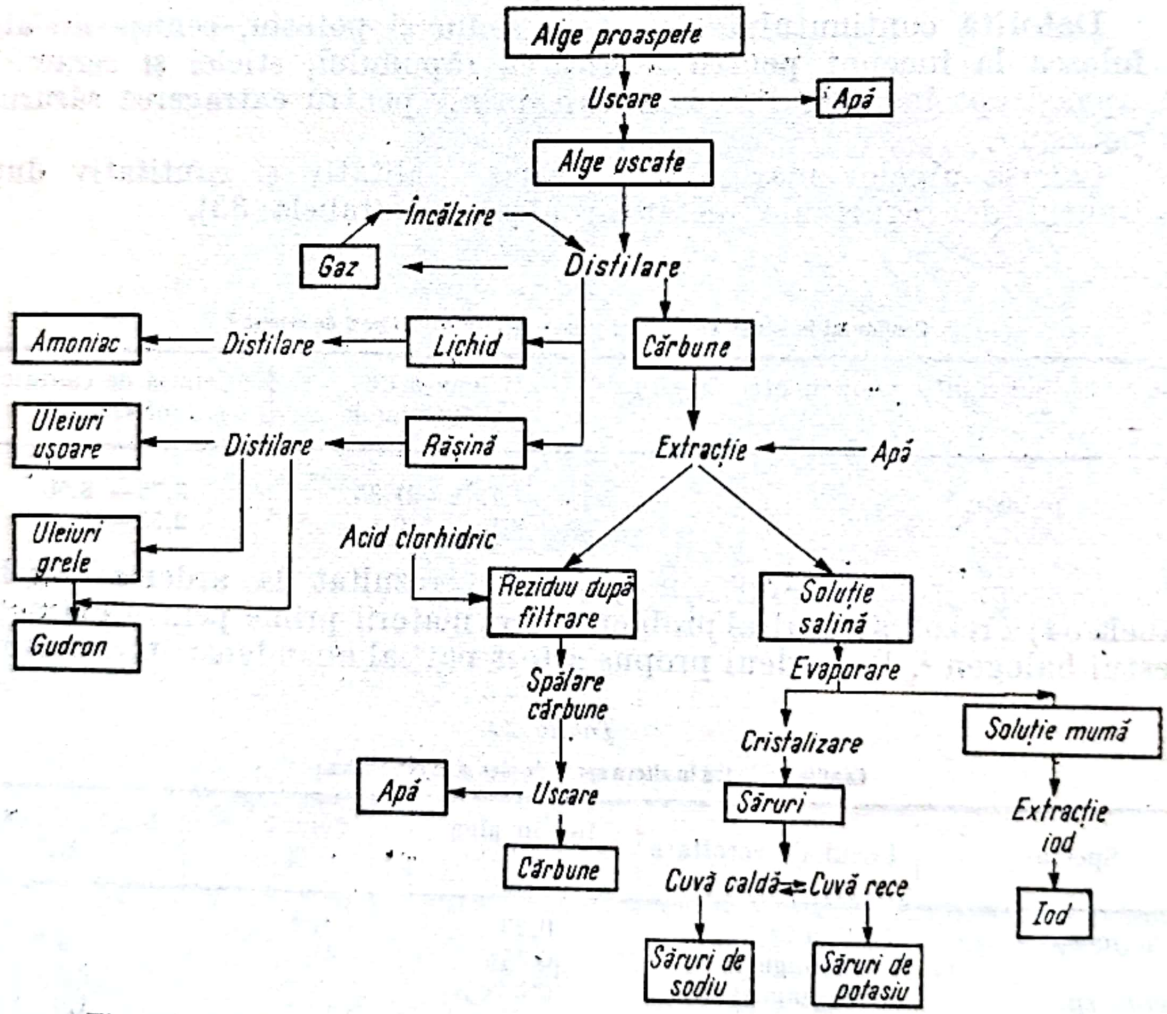


Fig. 53. — Schema tehnologică a procesului de distilare uscată a algelor [6].

[5] J. M. Parekh, B. J. Bhalala, T. S. Talreja, Y. A. Doshi, Curr. Sci., **38**, 268 (1969)
[6] W. F. Zerban, C. E. Freeland, J. Ind. Eng. Chem., **10**, 812 (1918).

Scanned with OKEN Scanner

2.2.3. Fermentaţia

Fermentaţia algelor marine oferă posibilitatea obţinerii unor compuşi organici şi anorganici, dintre care se citează ca mai importanţi : acetona şi clorura de potasiu [7] (fig. 54).

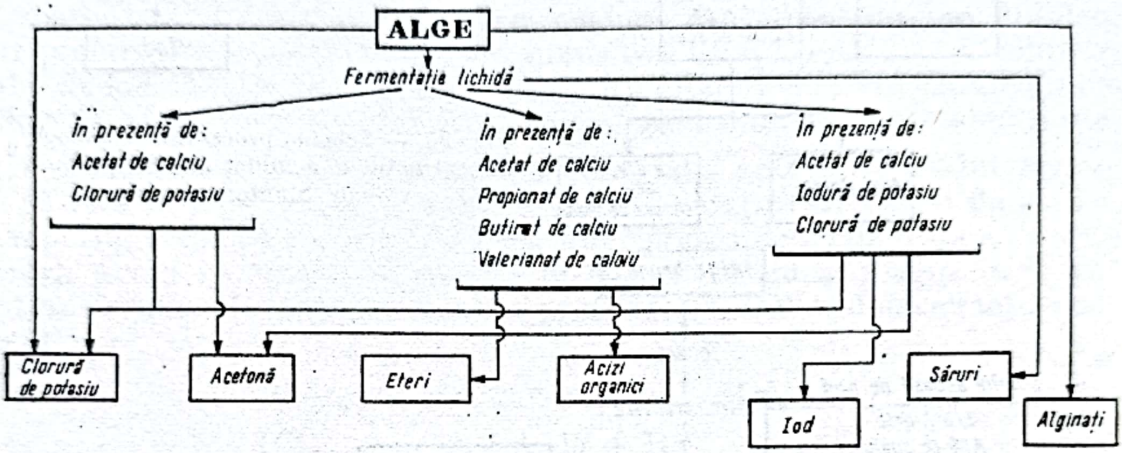


Fig. 54. — Schema tehnologică a procesului de fermentaţie pentru algele brune [7].

Prin fermentaţia a 1 200 tone alge/zi rezultă 1575 l acetonă şi 13 tone de clorură de potasiu (de puritate 95%).

2.2.4. Extracţia

2.2.4.1. Procedee de separare ale unor polizaharide

2.2.4.1.1. Procedee de separare ale acidului alginic

Metodele de extracţie ale acidului alginic, deşi în decursul timpului au suferit modificări, se bazează în esenţă pe principiul emis şi realizat de Stanford în 1880. În procedeul său, algele se tratează cu o soluţie de carbonat de sodiu, cînd are loc convertirea acidului alginic şi a sărurilor sale în alginat solubil. Filtrarea soluţiei, urmată de precipitarea cu un acid mineral conduce final la separarea acidului alginic [8] (fig. 55).

Metodele de purificare au evoluat însă în decursul anilor, deoarece domeniile de aplicabilitate ale alginaţilor condiţionează în primul rînd calitatea acestor produse.

Din numărul mare de variante, în cadrul metodelor utilizate la prepararea alginaţilor, se descrie o schemă de separare generală şi reprezentativă (fig. 56).

La această schemă se pot aduce următoarele completări pe faze :

[7] E. E. Grossman, Scient. Amer., **118**, 475 (1948).
[8] C. C. E. Stanford, J. Soc. Arts., **32**, 717 (1884).

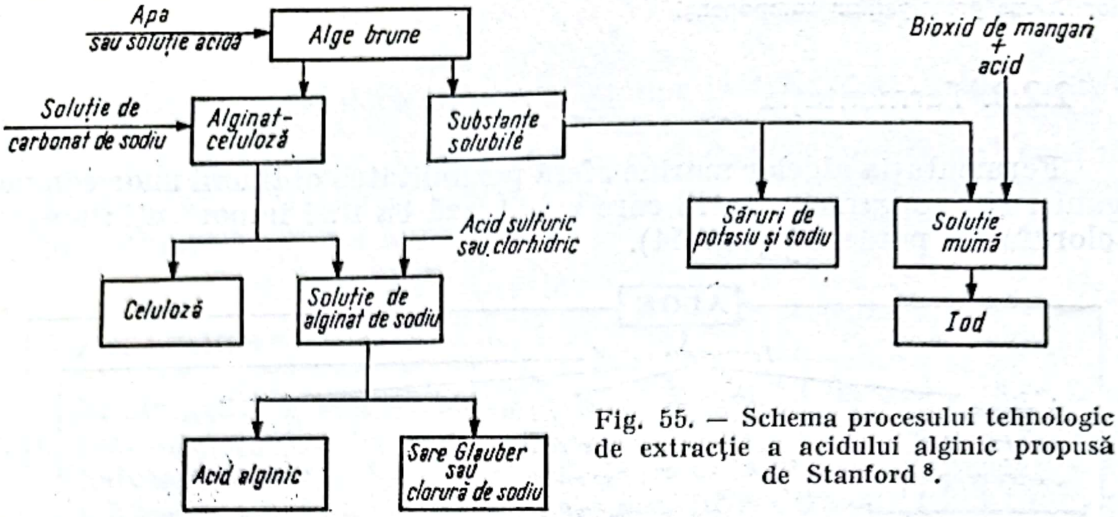


Fig. 55. — Schema procesului tehnologic de extracție a acidului alginic propusă de Stanford [8].

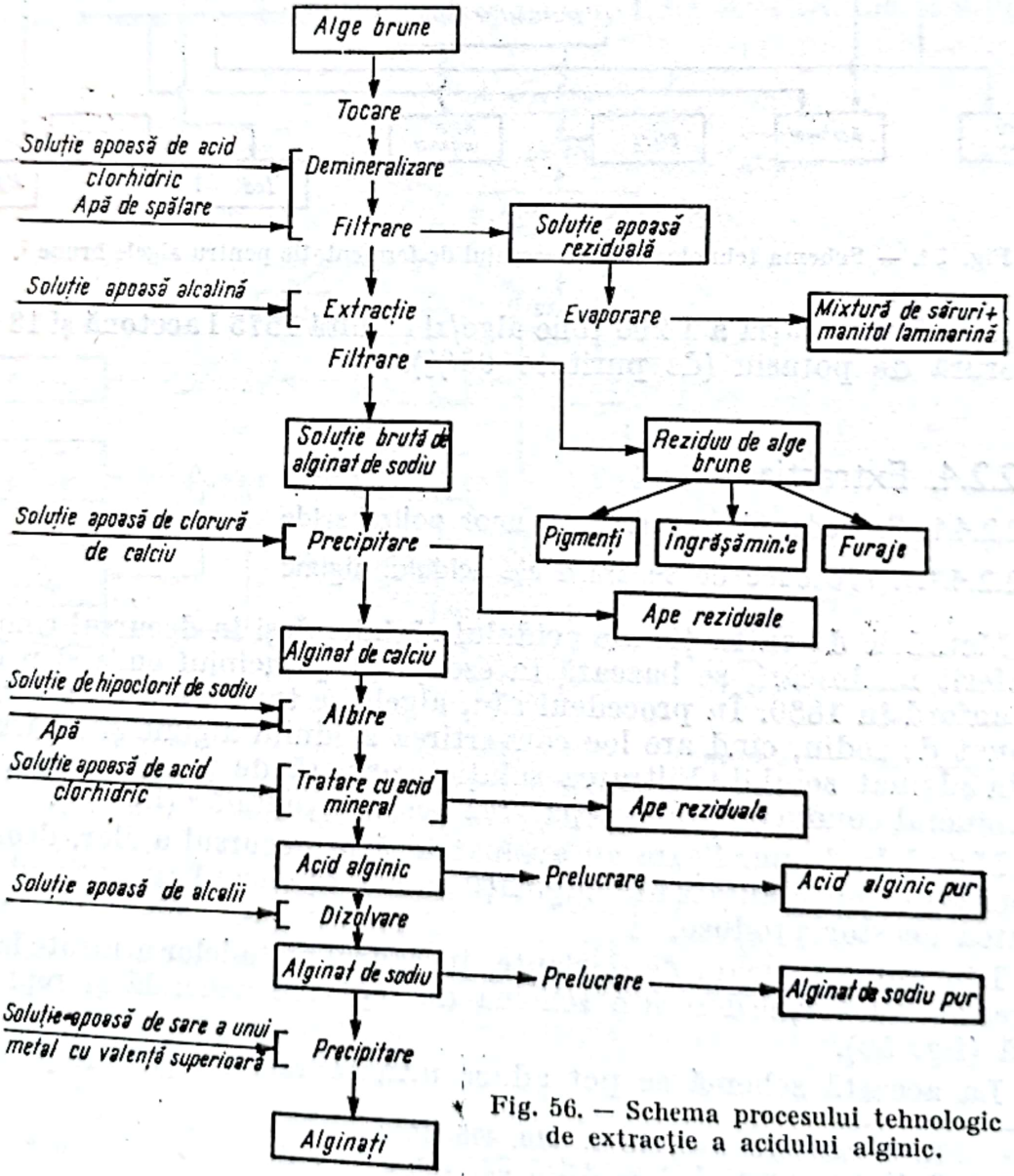


Fig. 56. — Schema procesului tehnologic de extracție a acidului alginic.

Scanned with OKEN Scanner

2.2.4.1.1.1. *Tratamente în vederea extracţiei acidului alginic.* Tocarea şi uscarea algelor urmate de demineralizarea lor, constituie cîteva tratamente obligatorii înainte de separarea prin extracţie a acestei polizaharide.

2.2.2.4.1.1.1.1. *Tocarea şi uscarea.* Algele proaspete sau uscate se toacă în particule uniforme cu o lungime de aproximativ 25—75 mm [9,10]. Uscarea plantelor se efectuează la temperatura de 50°C. O preuscare la soare, cîteva zile după recoltare, reduce conţinutul de apă din alge, dar prelungirea acestei durate are drept consecinţă o scădere a conţinutului de iod. Condiţiile de uscare se reflectă ulterior şi în viscozitatea soluţiilor de alginat, determinînd în consecinţă calitatea produselor finite.

2.2.4.1.1.1.2. *Demineralizarea algelor.* S-a arătat că acidul alginic se găseşte în alge, probabil sub forma unei mixturi de săruri de calciu, magneziu, sodiu şi potasiu. Pe baza unui proces de schimb ionic, aceste săruri, avînd ca principali cationi în special calciu şi magneziu [10], pot fi transformate în produşi solubili prin intermediul a două reacţii consecutive :

$$MeAlg_2 + 2H^+ \rightleftharpoons 2\,HAlg + Me^{2+} \qquad (2)$$

$$HAlg + A^+ \rightleftharpoons AAlg + H^{2+} \qquad (3)$$

sau direct :

$$MeAlg_2 + 2\,A^+ \rightleftharpoons 2\,AAlg + Me^{2+} \qquad (4)$$

în care s-a notat cu Me — ionul metalului bivalent, cu A — ionul monovalent (sodiu, potasiu, amoniu), iar cu Alg — unitatea structurală a acidului alginic.

Reacţia (3) se instalează mai rapid ca (4), cînd extracţia alginatului se face cu alcalii [11]. Tratarea cantitativă a reacţiei (2) cu privire la schimbul ionic Ca/H este investigată de Myklestad pentru diferite tipuri de alge (ex. *L. hyperborea*, L. *digitata* şi A.. *nodosum*)[12,13]. Schimbul Ca/H, în primele două tipuri de alge, urmează un mecanism de difuzie prin film. La specia A. *nodosum*, se constată însă instalarea unui mecanism diferit, datorită, probabil, prezenţei fucoidanului [14].

Operaţia de demineralizare se efectuează în general printr-o spălare metodică cu soluţia unui acid mineral (ex. acid clorhidric) a cărei concentraţie descreşte gradat în băi succesive (ex. 0,25, 0,15 şi 0,10 N), pentru a favoriza eliberarea polizaharidei din structura algei. Volumul optim al soluţiei se stabileşte funcţie de natura acidului şi normalitatea sa şi este de aproximativ 20 de ori mai mare în raport cu greutatea plan-

[9] I. Oki, Bull. Agr. Chem. Soc. Jap., **22**, 63 (1958).
[10] L. Basford, S. Thomas, J. Soc. Chem. Ind., **69**, 337 (1950).
[11] S. Miyake, Kôgyô Kagaku Zasshi, **55**, 422 (1952).
[12] S. Myklestad, J. Appl. Chem., **18**, 30 (1968).
[13] S. Myklestad, J. Appl. Chem., **18**, 222 (1968).
[14] B. Larsen, A. Haug, T. J. Painter, Acta Chem. Scand., **20**, 219 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

telor [10, 15, 16]. Soluţia apoasă obţinută în urma acestei operaţii conţine după evaporare în amestecul de săruri, laminarina, care poate fi valorificată ca subprodus.

Spălările cu apă, ce se execută după demineralizare, au drept scop eliminarea acidităţii şi a impurităţilor [17].

Funcţie de specia de algă în operaţia de demineralizare intervin uşoare modificări. De exemplu, pentru plantele cu un conţinut mai mare de calciu este necesară mărirea numărului de tratări succesive în soluţii acide.

Plantele purificate, izolate prin filtrare, se introduc la extracţie.

2.2.4.1.1.2. *Extracţia acidului alginic.* Majoritatea metodelor de extracţie utilizează ca solvent soluţia sării unui metal alcalin. Reacţia de schimb între acidul alginic (Alg—H) şi agentul de extracţie (MeX), poate fi scrisă sub forma generală:

$$HAlg + MeX \longrightarrow MeAlg + HX \qquad (5)$$

sau în particular pentru sarea de calciu (Alg—Ca) şi soluţia alcalină:

$$CaAlg_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaAlg + CaCO_3 \qquad (6)$$

Aceste reacţii sînt dependente de o serie de factori, dintre care mai importanţi: temperatura, gradul de insolubilizare al sării (CaX_2), concentraţia soluţiei alcaline (optimă > 0,1 N) şi timpul de extracţie. Mecanismul de izolare (6), simplu la prima vedere, este de fapt mult mai complex [18–20]:

$$\begin{array}{c} Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2Na^+ + CO_3^{2-} \\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \\ \swarrow \quad \uparrow\downarrow \\ NaOH + HCO_3^- \\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \\ \downarrow \\ H_2CO_3 \end{array} \qquad (7)$$

$$Ca\,Alg_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Ca\,(OH)_2 + 2NaAlg$$

căci în celulele algei pătrund selectiv numai cationul Na^+ şi anionul OH^- proveniţi din disocierea carbonatului de sodiu în apă (ec. (7)). Dar ionii de Ca^{2+} eliberaţi din algă, vor intra din nou în reacţii de echilibru:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3 \qquad (8)$$

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \qquad (9)$$

---

[15] A. Cooper, R. E. Vydhyay, F. N. Woodward, J. Chem. Soc., 5198 (1961).
[16] S. Miyake, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 444 (1958).
[17] R. Massoni, G. Duprez, Chem. Ind., **83**, 79 (1960).
[18] S. Miyake, Kôgyô Kagaku Zasshi, **60**, 1064 (1957).
[19] S. Miyake, Kôgyô Kagaku Zasshi, **60**, 1169 (1957).
[20] S. Miyake, Kôgyô Kagaku Zasshi, **60**, 1171 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

conducînd final la următorii produşi :

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow \qquad (10)$$

Desigur că ridicarea temperaturii va facilita şi precipitarea carbonatului de calciu.

Extracţia alcalină. Algele purificate sînt tratate cu o soluţie de carbonat de sodiu, cînd acidul alginic sau alginatul de calciu din alge este convertit în alginat de sodiu solubil. Această reacţie favorizează umflarea şi distrugerea algelor. Cantitatea de carbonat necesară variază funcţie de conţinutul de acid alginic din plantă. pH-ul soluţiei se menţine în limitele 8—9, în aşa fel ca la sfîrşitul reacţiei să existe încă un exces de alcalinitate. După 4—5 ore de agitare, se realizează o soluţie vîscoasă de alginat de sodiu care conţine celuloză în suspensie. Impurităţile insolubile (ex. celuloză, proteine, pigmenţi) se elimină prin decantare [21], centrifugare sau prin flotaţie şi filtrare [17].

Extractul alcalin păstrează încă o coloraţie neagră-brună. Încercările de decolorare prin tratare cu hipoclorit de sodiu, conduc la un produs corespunzător din punctul de vedere al culorii, dar cu un grad de polimerizare inferior [22]. Alte procedee prevăd introducerea în extractul de alge a unei soluţii de 10 % hidroxid de sodiu şi a unui curent de clor gazos.

O variantă a procedeului alcalin utilizează drept solvent de extracţie, o soluţie de carbonat de sodiu—fosfat de sodiu (5 : 4) la un pH de 6,5 [23].

Una dintre metodele ce asigură realizarea unei coloraţii şi a unui grad de polimerizare corespunzător, constă în extracţia polizaharidei cu oxalat de sodiu şi amoniu, cînd alginatul este izolat fără pigmenţi. Se prevede utilizarea unei soluţii de 0,8 % oxalat la 40°C, sau a unui amestec diluat de acid oxalic — oxalat de amoniu [24, 25]. Procedee japoneze de dată recentă propun separarea acidului alginic direct din algă prin electroliză, cu utilizarea unei soluţii de clorură de sodiu sau potasiu [26]. La anod se separă alginatul de sodiu, iar la catod (electrod de zinc) se depune alginatul de zinc.

Extractul rezultat prin procedeul alcalin (soluţia de alginat de sodiu brută) se precipită cu un agent convenabil, funcţie de scopul urmărit : ex. alcool etilic (pentru precipitarea alginatului de sodiu), soluţie de sare de calciu (pentru obţinerea alginatului de calciu) sau soluţii acidulate (pentru separarea acidului alginic).

Reziduurile de alge rezultate după extracţie se valorifică ca îngrăşămînt agricol, furaje sau ca lianţi în turnătorie [27].

2.2.4.1.1.3. *Precipitarea alginaţilor.* Din considerente economice varianta de transformare a alginatului de sodiu în alginat de calciu in-

[21] R. Richard, Chem. Ind., **65**, 793 (1951).
[22] P. Nescond, Fr. 94035 (1948).
[23] V. Gunther, C. P. Steinmetz, Ger. Ofenn 1 807 152 (1970).
[24] Y. Tomyasu, T. Hara, J. Ag. Chem. Soc. Jap., **23**, 19 (1949).
[25] D. M. W. Anderson, A. M. Bews, S. Garbutt, N. J. King, J. Chem. Soc., 5230(1961).
[26] F. Kasahara, Jap. 174264 (1950).
[27] S. Oyama, T. Mizumato, J. Jap. Chem., **11**, 506 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

solubil, este de preferat celei de precipitare directă cu acid [17]. Pentru o separare completă, se utilizează în general de 2,5 ori cantitatea teoretică de calciu calculată pentru masa moleculară a unităţii structurale de acid alginic, considerată ca fiind egală cu 176. Intervenţia ulterioară a unei soluţii de acid clorhidric 1 N, transformă alginatul de calciu în acid alginic (pH = 1 — 2).

Operaţia de precipitare este urmată de spălări repetate cu soluţie de acid clorhidric (0,04 N), pînă la dispariţia totală a urmelor de calciu.

Schweiger descrie separarea unui acid alginic pur în condiţii de laborator. La alginatul de sodiu dizolvat în apă (0,5—1%), se adaugă o soluţie de 1—2% clorură de calciu, după care urmează filtrarea precipitatului fibros, spălarea şi suspendarea lui în acid clorhidric 1 N. Prin dializa alginatului de sodiu, acidulat cu o soluţie de acid acetic, se obţine un acid alginic de mare puritate [28].

2.2.4.1.1.4. *Purificarea şi deshidratarea acidului alginic.* Produsul, sub formă de gel, este tratat în cîteva băi succesive de alcool absolut pentru deshidratare şi purificare [17]. Utilizarea unei soluţii alcoolice de hidroxid de sodiu conduce la deshidratarea, neutralizarea şi purificarea produsului (extracţia coloranţilor). Literatura consemnează schimbările ce se produc în procesele de spălare şi deshidratare a gelurilor de alginat, care fixează cantităţi importante de apă, greu de îndepărtat [29]. Precipitarea directă cu alcool a soluţiei de alginat de sodiu conduce la un gel cu conţinut de 60—80% alcool [30].

Decolorarea acidului alginic obţinut, cu agenţi ca: bioxid de sulf sau clor, are drept efect scăderea gradului de polimerizare în timpul depozitării ulterioare a produsului [24, 26].

Acidul alginic sau alginaţii se usucă la temperatura de aproximativ 40°C (preferabil în vacuum), pentru a preveni depolimerizările [17]. În general se recomandă evitarea temperaturilor mai mari de 50°C [31].

Acidul alginic şi derivaţii săi anorganici se prezintă sub formă de pulberi de culoare albă sau uşor gălbui.

Această expunere sumară a posibilităţilor de separare a acidului alginic şi alginaţilor nu epuizează numărul mare de brevete referitoare la modificările aduse în diferite stadii ale procesului tehnologic.

Funcţie de specia de algă, de constituenţii însoţitori urmăriţi în valorificare, de rentabilitate şi de posibilităţile de evitare a degradărilor, se imaginează şi chiar se aplică numeroase variante de separare a acidului alginic. Trebuie subliniat că, în procesul tehnologic de izolare a acestui produs, succesiunea fazelor, în condiţii relativ dure, afectează integritatea compusului macromolecular, ceea ce determină ca eforturile specialiştilor să fie dirijate preferenţial în această direcţie.

---

[28] R. G. Schweiger, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Ed. R. L. Whisthler, Acad. Press, N. Y., vol. 5, 1965, p. 59.
[29] F. Kasahara, Kôgyô Kagaku Zasshi, **62**, 560 (1959).
[30] A. Haug, Acta Chem. Scand., **13**, 601 (1959).
[31] J. H. Merritt, E. G. Young, J. Sci. Food. Agr., **14**, 39 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

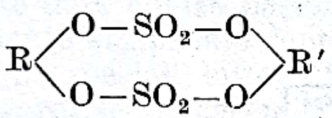
S-a arătat că în paralel cu separarea alginaţilor, se pot valorifica ca subproduse (prin adaos de substanţe convenabile de precipitare sau extracţie) manitolul şi laminarina [32], pigmenţii carotinoizi [33], ureea şi sărurile de potasiu [34], sau clorofila [35].

2.2.4.1.2. Procedee de separare ale agarului

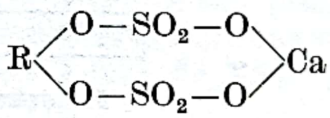
Agarul se extrage în Japonia încă din secolul al XVIII-lea [36]. În principiu, procedeul folosit presupune fierberea algelor cu apă. Polizaharidele care se separă din soluţie prin răcire, se supun ulterior operaţiilor de purificare şi decolorare [37] (fig. 57).

2.2.4.1.2.1. *Tratamente preliminare în vederea extracţiei agarului.* Algele roşii se usucă după recoltare la soare, în scopul decolorării. Ulterior, plantele sînt spălate pentru eliminarea pigmenţilor, reuscate la aer, mărunţite şi pretratate cu apă, în vase speciale (timp de 12—24 ore). Soluţiile apoase reziduale conţin cantităţi importante de săruri şi impurităţi.

2.2.4.1.2.2. *Extracţia agarului.* Se presupune că în alge, agarul poate exista ca ester (**I**) sau sare (**II**). Raportul acestor forme determină în esenţă capacitatea sa de gelificare [4]. Sarea de calciu pare a fi compusul



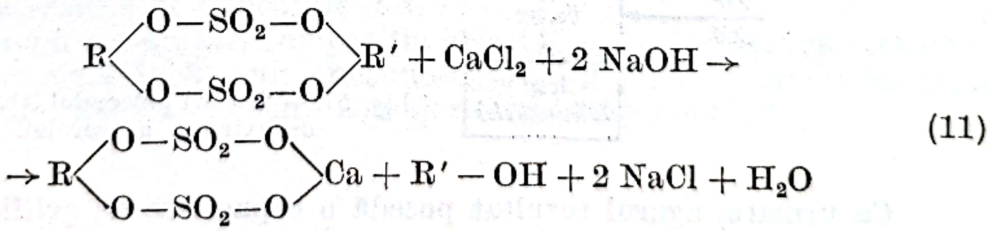
(**I**)



(**II**)

ce conferă agarului, din acest punct de vedere, proprietăţi valoroase.

Pe de altă parte se constată că, trecerea de la ester (**I**) la sare (**II**) poate fi realizată printr-un tratament preliminar al algelor cu soluţie de clorură de calciu şi hidroxid de sodiu [38].



(11)

[32] W. A. P. Black, E. T. Dewar, F. N. Woodward, J. Appl. Chem., **13**, 414 (1951).
[33] K. Takahashi, E. Niside, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 1052 (1958).
[34] F. Kasahara, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 1288 (1958).
[35] F. Kasahara, E. Niside, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 695, 698 (1958).
[36] A. M. Hoppe, Bot. mar., **3**, 13 (1962).
[37] H. R. Tshuchi, C. M. Sargent, Science, **97**, 89 (1948).
[38] Kuroda Kunio, Hokusuishi Geppo, **27**, 219 (1970).

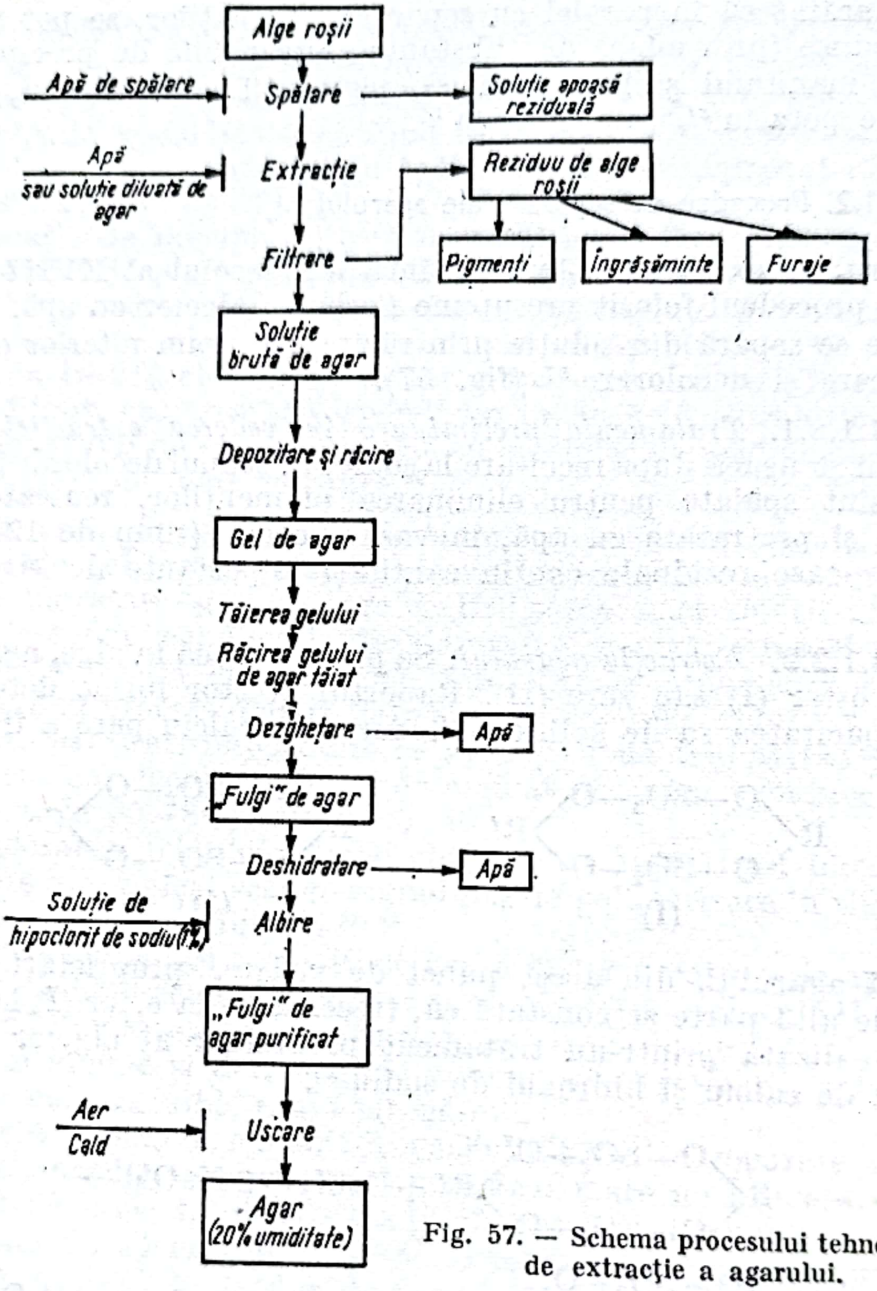


Fig. 57. — Schema procesului tehnologic de extracţie a agarului.

Ca urmare, agarul rezultat posedă o capacitate de gelificare îmbunătăţită [39].

Extracţia se face cu apă sau cu o soluţie diluată de agar, în autoclavă la 90°, timp de 6—12 ore.

2.2.4.1.2.3. *Separarea agarului prin răcire.* Extractul fierbinte este filtrat şi depozitat într-un vas colector închis, unde prin răcire soluţia se transformă în gel. Produsul astfel obţinut este tăiat cu ajutorul unor

[39] Kakuzi Katsura, Shoozaburo Suzuki, J. Chem. Soc. Jap., **59**, 1067 (1956).

maşini speciale şi introdus în vase la temperatura de —10°C, timp de două zile.

Prin operaţiunea de dezgheţare, efectuată în recipiente încălzite (+10°C), se elimină apa, iar produsul obţinut se prezintă sub formă de „fulgi".

2.2.4.1.2.4. *Purificarea şi deshidratarea.* Deshidratarea agarului se realizează prin filtrare sub vacuum. Pentru decolorarea „fulgilor" se utilizează o soluţie de hipoclorit de sodiu (1%). Produsul rezultat este uscat într-un curent de aer cald. În urma aplicării procedeului descris (fig. 57) se obţine o polizaharidă cu umiditatea de 20% [37].

Modificările ce se aduc ulterior privesc fie tratamentele preliminare [40], fie purificarea produsului extras [41] şi sînt, în general, specifice tipului de algă prelucrată.

2.2.4.1.3. *Procedee de separare ale carrageenului.* Izolarea acestei polizaharide urmează fazele prezentate anterior la obţinerea agarului [42].

Trecerea în revistă a principalelor modalităţi de recoltare şi chimizare a componenţilor din algele marine, are pretenţia unei informări asupra mijloacelor principale de valorificare practică cunoscute pînă în prezent.

Departe de a epuiza posibilităţile de recoltare sau procesele tehnologice imaginate şi aplicate funcţie de specificul local, această expunere conturează, în special, interesul manifestat faţă de unele polizaharide (alginaţii, agarul şi carrageenul).

Din literatură se desprinde dependenţa dintre fondul de alge disponibil al unei ţări, industrializarea şi investigarea polizaharidelor. Se observă că şi cercetarea ştiinţifică se orientează preferenţial spre alginaţi, agar şi carrageen, oferind în acest domeniu un bogat material informativ.

Fondul de date disponibil, determinat de proprietăţile valoroase ale acestor trei polioze, face ca şi prezenta lucrare să se limiteze la structura, proprietăţile şi aplicaţiile lor.

Aşa cum s-a arătat, compoziţia chimică a algelor marine este complexă şi prezintă încă multe necunoscute care privesc structura, separarea şi valorificarea eficientă a majorităţii componenţilor.

---

[40] P. C. Steinmetz, V. Gunther, R. Hinterwatdner, Brit. 11 154 137.
[41] Z. Krajowy, R. Spoldzeilni, Pol., **51**, 703 (1971).
[42] E. Teuscher, Biol. Rundsch., **5**, 1 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 3

STRUCTURA POLIZAHARIDELOR VALORIFICABILE DIN ALGELE MARINE

Utilizarea rațională a polizaharidelor, extrase din algele marine, ca acidul alginic, agarul și carrageenul, impune cunoașterea problemelor legate de structura lor. Din acest punct de vedere, se constată că dacă în elucidarea compoziției chimice se înregistrează unele progrese importante, structura supramoleculară a acestor polioze reprezintă încă un domeniu insuficient investigat.

Cunoașterea concepțiilor asupra structurii, în general, deschide noi perspective în cercetarea polizaharidelor sub aspectul corelației „structură-proprietăți" și orientează pe o bază științifică eforturile de optimizare a proceselor de extracție, prelucrare și utilizare.

3.1. Compoziția chimică

3.1.1. Unități structurale

3.1.1.1. Acidul alginic

Asupra compoziției acidului alginic și alginaților, extrași din algele brune, au existat mult timp incertitudini. Lămurirea structurii chimice este dependentă de progresele înregistrate în studiul altor compuși naturali similari (ex. acid pectic, celuloză), de dezvoltarea tehnicii în ultimii 40 de ani și, implicit, de realizarea unor produse chimice riguros purificate Azotul din acidul alginic, semnalat de Stanford la descoperirea alginaților, ca rezultat al urmelor de aminoacizi sau proteine [1], nu se mai decelează astăzi în alginații purificați.

În 1898, Krefting propune pentru acidul alginic formula brută $(C_{13}H_{20}O_{14})_n$, excluzînd prezența azotului din moleculă. Cercetările privind structura acestei polioze sînt reluate abia în 1926 de către Freundler și colab.[2], care consideră alginatul ca o glicoproteină constituită dintr-un

[1] C. C. E. Stanford, Brevet 142 (1881); ref. 2 din R. H. McDowell, *Properties of Alginates*, Lithofax LTD, London, 1963.

[2] M. Freundler, Notes et Mém. Pêchs Marit., nr. 41 (1926).

Scanned with OKEN Scanner

suport azotat pe care sînt fixate un anumit număr de „verigi", tip hidrat de carbon, cu formula brută $C_{13}H_{20}O_{14}$. Deşi autorii regăsesc azot în acidul alginic, formula rezultată din cercetările efectuate este în acord cu cea propusă anterior de Krefting.

Din 1930, studiul structurii acidului alginic intră într-o nouă fază determinată de progresele în cunoaşterea acidului pectic şi celulozei. Cercetările sistematice ulterioare, efectuate de Nelson şi Cretcher [3], Dillon şi McGuinness [4], Evtuşenko [5] sau Hirst şi colab. [6–8], contribuie la clarificarea structurii acidului alginic. Această polizaharidă este iniţial considerată ca un homopolimer, constituit din unităţi de acid D-manuronic [3]. Descoperirea acidului L-guluronic, alături de acidul D-manuronic[9], urmată de un studiu sistematic de structură a celor doi componenţi, conduce la concluzia că acidul alginic este de fapt un amestec de doi homopolimeri sau un copolimer constituit din cele două unităţi structurale prezente : acidul D-manuronic şi acidul L-guluronic.

Concluziile de astăzi, fundamentate pe investigaţii metodice şi îndelungate, permit să se formuleze cu exactitate că acidul alginic este un copolimer format din cei doi monomeri de tip acid uronic.

Acidul D-manuronic. Nelson şi Cretcher sînt primii care semnalează prezenţa acidului D-manuronic în hidrolizatul de acid alginic [3]. Ei consideră că această uronidă este unicul produs de hidroliză şi, prin urmare, unitatea structurală a polizaharidei. Pe baza cercetărilor efectuate

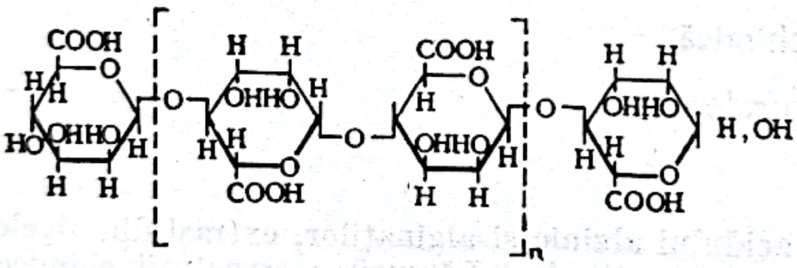


Fig. 58. — Formula structurală a acidului alginic propusă de Nelson şi Cretcher [3].

se propune prima formulă structurală pentru acidul alginic (fig. 58), în această concepţie primară, ca un homopolimer liniar al acidului β-D-manuronic, sub formă piranozică.

Reprezentarea dată de Dillon şi McGuinness cu legături lactonice, 3-6, s-a dovedit ulterior nefundamentată [4] (fig. 59).

---

[3] W. L. Nelson, L. H. Cretcher, J. Am. Chem. Soc., **52**, 2130 (1930) ; **54**, 3409 (1932).
[4] T. Dillon, J. McGuinness, Sci. Proc. Roy. Dublin Soc., **20** (1931).
[5] A. V. Evtuşenko, Kolloid J., **16**, 255, 340 (1954).
[6] E. L. Hirst, K. N. Jones, W. O. Jones, J. Chem. Soc., 1880 (1939).
[7] S. C. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival, A. G. Ross, J. Chem. Soc., 1833 (1952).
[8] E. L. Hirst, D. A. Rees, J. Chem. Soc., 1182 (1965).
[9] F. G. Fischer, H. Dörfel, Z. Physiol. Chem., **301**, 224 (1955) ; **302**, 186 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

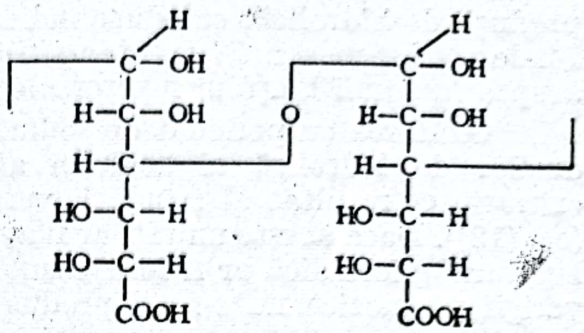


Fig. 59. — Formula structurală a acidului alginic propusă de Dillon şi McGuinness [4].

Din analiza comportării acidului alginic, Evtuşenko consideră satisfăcătoare o formulă structurală în care o parte din grupele carboxilice formează anhidride acide [5] (fig. 60).

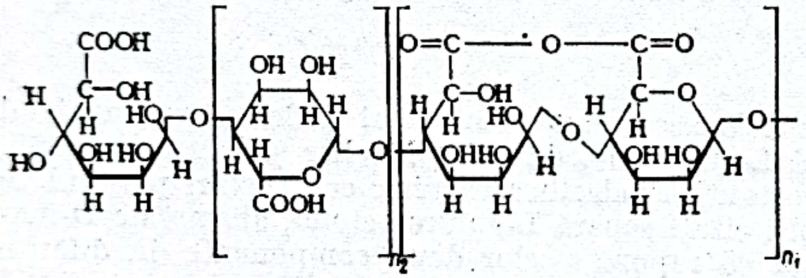


Fig. 60. — Formula structurală a acidului alginic propusă de Evtuşenko [5].

Studiile sistematice efectuate de Hirst şi colab. confirmă şi precizează că acidul alginic este constituit din verigi de acid β-D-manuronic, existente numai sub forma unor cicluri piranozice, unite între ele prin legături glicozidice 1-4 [6,7]. Această concluzie, în acord perfect cu formula propusă de Nelson şi Cretcher [3], se fundamentează pe următoarele rezultate experimentale :

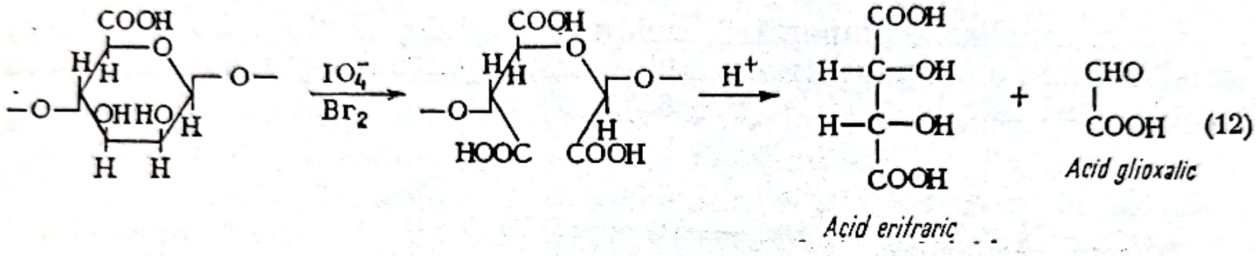
— după tratarea acidului alginic cu o soluţie acidă metanolică, metilarea şi oxidarea produsului, se constată prezenţa acidului D-manuronic sub forma unui 2,3,4-trimetilmanuronopiranozid ;

— derivatul metilat al acidului alginic hidrolizat şi oxidat simultan, conduce la acidul mezo-dimetoxisuccinic, dovadă incontestabilă a existenţei grupelor metilice la C_2 şi C_3 sau C_4 şi C_5 ;

— derivatul metilat al acidului alginic, hidrolizat cu o soluţie metanolică de acid clorhidric, permite obţinerea esterilor metilici ai 2,3-dimetil-D-manurozidelor [6], o probă certă a existenţei grupelor metilice la C_2 şi C_3. Aceşti esteri metilici ai metil-manurozidelor [7], supuşi reducerii ulterioare, conduc la izolarea unor metil-monoze de tipul 2,3-dimetilmanoza, 2,3,4-trimetilmanoza, monometilmanoza şi dimetilglucoza. Tentativa de a explica proveniența dimetilglucozei în amestecul de oze a rămas fără rezultat pînă la descoperirea celei de-a doua unităţi structurale a lanţului macromolecular, acidul L-guluronic [8]. Proporţia de trimetilmanoză în

produşii de hidroliză, ce aduce indicaţii privitoare la prezenţa unei grupe finale pentru un număr dat de unităţi de acid manuronic, oferă informaţii asupra lungimii lanţului macromolecular.

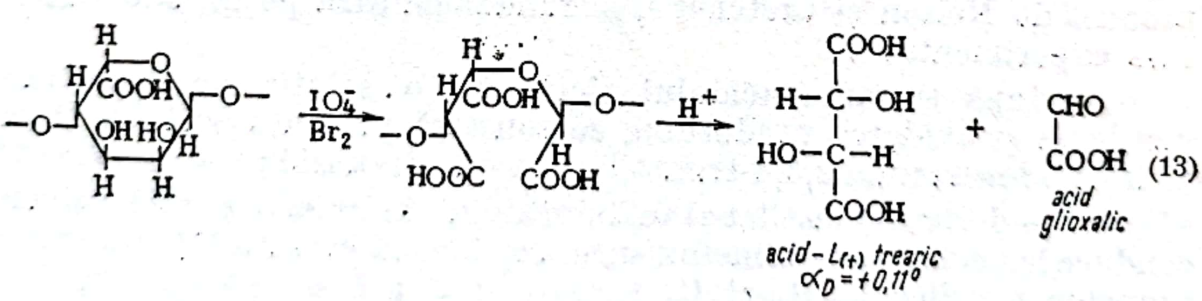
Oxidarea cu periodat de sodiu, urmată de oxidarea cu brom a produşilor de hidroliză ai acidului alginic, evidenţiază apariţia acidului eritraric ca rezultat al scindării verigii piranozice în poziţia $C_2 - C_3$ [10,11] (ec. (12)). Dacă aceste unităţi ar fi avut o înlănţuire 1-3′, în loc de 1-4′, legătura glicozidică ar fi fost imună la acest tip de oxidare şi scindarea verigii piranozice nu s-ar fi produs la $C_2 - C_3$.



(12)

Acidul L-guluronic. Descoperirea celui de-al doilea component al acidului alginic, acidul L-guluronic, de către Fischer şi Dörfel în 1955, este o contribuţie importantă la clarificarea unor comportări particulare ale polizaharidei. Autorii citaţi separă L-gulurolactona, alături de D-manurolactona, şi constată că raportul celor două componente în diferite alge depinde de condiţiile de hidroliză şi de specia din care se izolează acidul alginic.

Drummond, Hirst şi Percival, confirmă prezenţa unităţilor de acid L-guluronic, unite prin legături 1-4′, în urma izolării acidului L(+)-trearic în hidrolizatele oxidate cu periodat şi brom [11] (ec. (13)).



(13)

Dacă s-ar exclude prezenţa acidului L-guluronic, după operaţiile menţionate s-ar obţine un amestec de acid glioxalic şi acid mezo-tartric (acid eritraric) lipsit de activitate optică [10].

Hirst şi Rees identifică în produşii de hidroliză şi reducere ai acidului alginic metilat, 2,3-di-O-metil-D-manoza alături de 1,6-anhidro-2,3-

[10] D. W. Drummond, E. L. Hirst, E. Percival, Chem. Ind., 108 (1958).
[11] D. W. Drummond, E. L. Hirst, E. Percival, J. Chem. Soc., 1208 (1962).

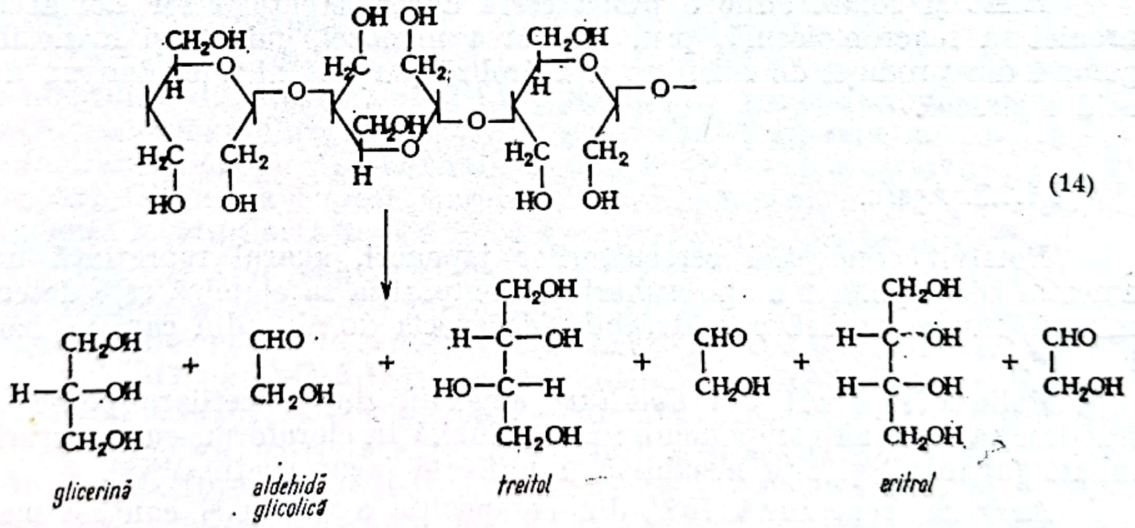
-di-O-metil-β-L-gulopiranoza, corespunzătoare acidului L-guluronic [8]. Examinarea mixturii de zaharuri neutre obţinute prin metilare, reducere şi hidroliză a acidului alginic provenit din diverse surse de alge, aduce o nouă dovadă în sprijinul existenţei unor macromolecule liniare, compuse din acid D-manuronic şi acid L-guluronic, ce conţin exclusiv legături glicozidice de tipul 1-4' [12].

Ipoteza formării acidului L-guluronic existent în acidul alginic prin epimerizarea acidului D-manuronic la carbonul C_5 (în urma tratamentului alcalin survenit la extracţia alginaţilor) este eliminată prin dovedirea prezenţei sale în hidrolizatul acid de alge [11].

Studiile efectuate de Vincent aduc noi argumente în favoarea existenţei acidului L-guluronic [13]. El detectează în hidrolizatul parţial al acidului alginic, o trizaharidă ce conţine ambii acizi uronici. Nu s-a putut stabili dacă aceşti produşi izolaţi reprezintă un amestec de oligomeri sau fragmente de homopolimeri.

Pe o altă cale, Whistler şi Schweiger obţin prin oxidare cu hipoclorit şi hidroliza acidului alginic, acidul oxalic, acizii L-(+)-tartric (L-trearic) şi D,L-tartric alături de o mixtură de acizi uronici neoxidaţi [14].

Reducerea grupelor acide (ec. (12), (13)), existente pe lanţul macromolecular oxidat prealabil, la grupe hidroxilice primare, urmată de hidroliza acidă, conduce la glicerină, treitol, eritrol, manoză şi guloză. Prezenţa acestor compuşi este atribuită transformărilor ce intervin pe lanţul macromolecular [11] (ec. 14)).



(14)

Dacă manoza şi guloza provin din acizii D-manuronic şi L-guluronic neoxidaţi, eritrolul şi treitolul se formează în urma ruperii legăturii C_2-C_3 din cele două unităţi structurale, iar glicerina din capetele nereduse ale lanţului macromolecular.

[12] D. A. Rees, J. W. Samuel, J. Chem. Soc., (C), 2295 (1967).
[13] D. I. Vincent, Chem. Ind., 1109 (1960).
[14] R. L. Whistler, R. G. Schweiger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5701 (1468).

Potrivit tuturor datelor experimentale, acidul alginic este reprezentat ca o biopolizaharidă liniară, formată din unităţi de acid D-manuronic (fig. 61*a*) şi acid L-guluronic (fig. 61*b*) înlănţuite prin legături 1,4-glicozidice [15–17].

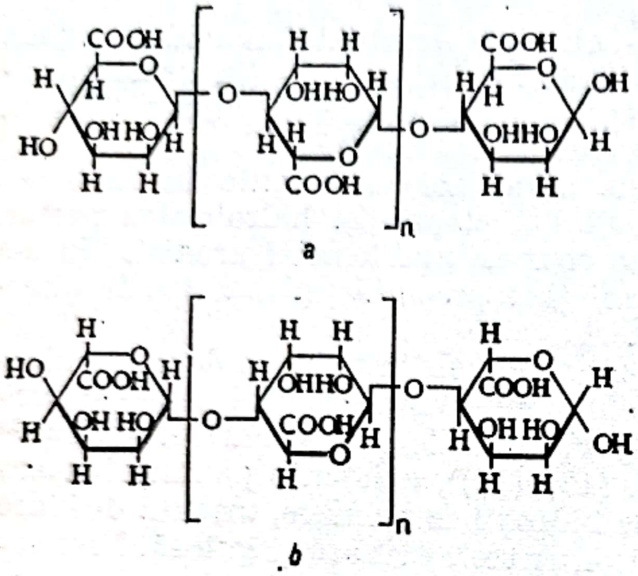


Fig. 61. — Formula structurală a acidului alginic [15–17].

Hirst şi colab. aduc o probă certă a coexistenţei celor doi acizi uronici în macromoleculă, prin separarea manozei, gulozei şi manozil-gulozei din produşii de reducere şi hidroliză parţială ai unui derivat de acid alginic [18].

3.1.1.2. Agarul

Potrivit concepţiei cercetătorilor japonezi, agarul reprezintă un amestec bicomponent de polizaharide. Compoziţia sa chimică este determinată, într-o măsură considerabilă, de specia de algă din care se izolează [19].

Polioza separată din *Gelidium amansii*, după acetilare poate fi fracţionată în două componente : una solubilă în cloroform, cu structură liniară (agaroza) şi alta insolubilă, ramificată (agaropectina) [19, 20].

Agaroza reprezintă 70% din compoziţia agarului şi conţine mai puţin de 10% din cantitatea totală de sulf.

---

[15] R. H. McDowell, *Properties of Alginates*, Lithofax, LTD, 1963, p. 4, 10.
[16] R. H. McDowell, Chem. Ind., 1401 (1958).
[17] A. Haug, Acta Chem. Scand., **13**, 601 (1959).
[18] E. L. Hirst, E. Percival, J. K. Wold, J. Chem. Soc., 1493 (1964).
[19] C. Araki, Bull. Chem. Soc. Jap., **29**, 543 (1956).
[20] C. Araki, K. Arai, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 287 (1957).

Studii mai recente consideră însă agarul ca un amestec de polioze polidisperse cu structuri macromoleculare similare, ce diferă prin gradul de substituţie [21,22].

Cercetările efectuate de Araki precizează că macromoleculele acestei polizaharide conţin în principal două unităţi structurale: D-galactoza şi 3,6-anhidro-L-galactoza [19].

D-Galactoza. Participarea sa în structura agarozei este dovedită prin separarea 2,4,6-tri-O-metil-D-galactozei din produşii de metanoliză totală a derivatului metilat [19,23].

3,6-Anhidro-L-galactoza. Izolarea dimetilacetalului 2-O-metil-3,6-anhidro-L-galactozei atrage atenţia asupra existenţei celei de a doua unităţi structurale [24].

Investigaţii sistematice ulterioare aduc noi probe asupra participării celor două monozaharide în structura agarozei. Fracţionarea derivaţilor rezultaţi în urma metanolizei totale conduce la separarea următorilor produşi: metil-2-O-metil-3,6-anhidro-L-galactopiranozida [25], alături de dimetilacetalul 2-O-metil-3,6-anhidro-L-galactozei şi metil-2,4,6-trimetil-O-D-galactozida izolate anterior [24]. Se constată că derivatul 2-O-metil-3,6-anhidro-L-galactoza se obţine în cantitate echivalentă cu 2,4,6-tri-O-metil-D-galactoza.

Absenţa metil-di-O-metil-D-galactozidei şi dimetilacetalului 3,6-anhidro-L-galactozei din produşii de hidroliză confirmă ipoteza liniarităţii macromoleculei de agaroză [25].

În produşii reacţiei de metanoliză parţială a acestei polizaharide se identifică dimetilacetalul 2,4,6-tri-O-metil-D-galactopiranozil-(1 → 4)-2-O-metil-3,6-anhidrogalactozei **(I)** şi metil-O-2,4,6-tri-O-metil-β-D-galactopiranozil-(1 → 4)-2-O-metil-3,6-anhidro-β-L-galactopiranozida **(II)** (fig. 62). Obţinerea acestor compuşi cu un randament de 82% subliniază existenţa legăturilor 1,3-glicozidice între resturile de agarobioză [26].

Araki şi Arai realizează hidroliza enzimatică a agarozei cu ajutorul unei enzime extrasă din *Pseudomonas kytoensis* [27]. Din amestecul de oligozaharide obţinut se separă o tetrazaharidă [-O-3,6-anhidro-α-L-galactopiranozil-(1 → 3)-O-β-D-galactopiranozil-(1 → 4)-O-3,6-anhidro-α-L-galactopiranozil-(1 → 3)-D-galactoză] denumită şi neoagarotetroză (fig. 63).

Metanoliza parţială a tetrazaharidei conduce la diacetalul 3,6-anhidro-L-galactozei şi metil-D-galactozida, în proporţie echivalentă. Prin reducerea neoagarobiozei cu borohidrură de sodiu se obţine glicitolul corespunzător. Reacţia de metanoliză a acestui compus realizează dulci-

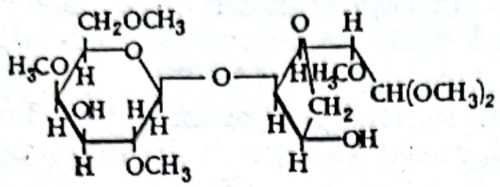
---

[21] M. Duckworth, W. Yaphe, Carbohyd. Res., **16**, 435 (1970).
[22] K. Izumi, Carbohyd. Res., **17**, 227 (1971).
[23] C. Araki, J. Chem. Soc. Jap., **58**, 1362 (1937).
[24] C. Araki, J. Chem. Soc. Jap., **61**, 775 (1940).
[25] C. Araki, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **33**, 291 (1960).
[26] C. Araki, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **33**, 597 (1960).
[27] C. Araki, K. Arai, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 287 (1957).

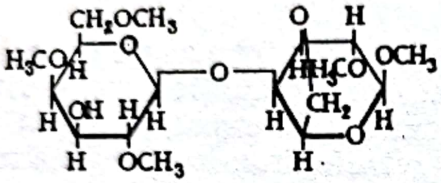
Inv. 2950

Scanned with OKEN Scanner

tolul alături de dimetilacetalul 3,6-anhidro-L-galactozei şi metilgalactozida, confirmînd astfel că unitatea reducătoare a tetrazaharidei este D-galactoza.



I



II

Fig. 62. — Dimetilacetalul 2,4,6-tri-O-metil-β-D-galactopiranozil-(1 → 4)-2-O-metil-3,6-anhidrogalactozei (I); Metil-O-2,4,6-tri-O-metil-β-D-galactopiranozil-(1 → 4)-2-O-metil-3,6-anhidro-β-L-galactopiranozida (II)[26].

Din produşii de hidroliză enzimatică ai acestui oligomer, singurul compus care se izolează este neoagarobioza. Prezenţa acestui dimer probează că tetrazaharida este o neoagarobiozilneoagarobioză şi include două legături 1,3-α-glicozidice.

Acidul piruvic. În produşii de hidroliză ai agarului se găsesc şi cantităţi mici de 6-O-metilgalactoză, D-xiloză, 4-O-metilgalactoză [28] şi acid piruvic [29]. Cu excepţia acidului piruvic, randamentele scăzute nu permit o precizare a distribuţiei acestor componenţi în structura polimerului.

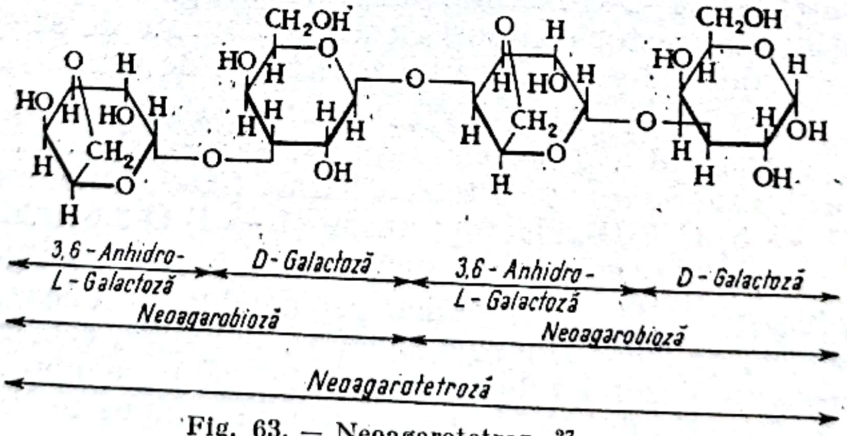


Fig. 63. — Neoagarotetroza [27].

Astfel, la metanoliza agarului se obţine dimetilacetalul 4-O-1′,6′-O-4′-carboxietiliden-β-D-galactopiranozil-3,6-anhidro-L-galactozei, o dizaharidă cristalină, care conţine în molecula sa un rest de acid piruvic [39]

[28] C. Araki, K. Arai, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 959 (1967).
[29] S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 68, 70, 75 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 64). Acest derivat caracterizează fracţiunile agarului, cu un grad scăzut de esterificare [30].

Datele discutate conduc la concluzia că agaroza reprezintă un copolimer liniar al D-galactozei şi 3,6-anhidro-L-galactozei.

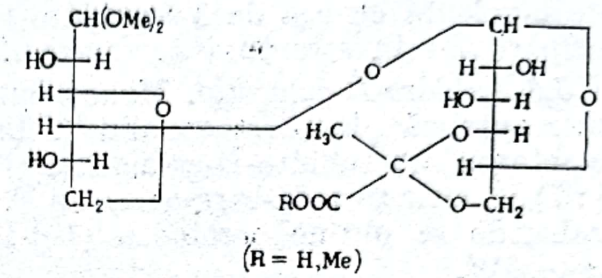


Fig. 64. — Dimetilacetalul 4-O-1′,6′,--O-4′-carboxietiliden-β-D-galactopiranozil-3, 6-anhidro-L-galactozei [29].

Conţinutul în sulf sugerează existenţa unei grupe esterice la 40 de resturi dizaharidice [31].

Izolarea dimetil-acetalului 4-O-1′,6′-O-4′-carboxietiliden-β-D-galactopiranozil-3,6-anhidro-L-galactozei demonstrează participarea acidului piruvic la capătul lanţului macromolecular de agaroză [32].

Literatura oferă puţine date referitoare la structura agaropectinei. După unii autori, această componentă a agarului este ramificată şi alcătuită din unităţi de D-galactoză esterificate cu acid sulfuric (în poziţia C_6), legate 1,3-β-glicozidic [32].

3.1.1.3. Carrageenul

Din unele alge roşii se izolează polioza cunoscută sub denumirea de carrageen, constituită dintr-un amestec de polizaharide asemănătoare din punct de vedere chimic [33].

Prima fracţionare a acestui produs s-a realizat pe baza solubilităţii sale în apă, la rece şi la cald [34].

Ulterior, prin utilizarea clorurii de potasiu se separă două fracţiuni distincte: K-carrageenul (sub formă de precipitat) şi λ-carrageenul (în porţiunea solubilă)[34].

Alţi cercetători separă această polizaharidă în trei fracţiuni [35]:

— fracţiunea „λ" (solubilă la orice concentraţie a clorurii de potasiu);

— fracţiunea intermediară (precipită cu soluţie de clorură de potasiu — 0,125 M);

— fracţiunea „K" (precipită cu soluţie de clorură de potasiu la o concentraţie < 0,125 M).

---

[30] K. Young, M. Duckworth, W. Yaphe, Carbohyd. Res., **16**, 446 (1970).
[31] A. L. Clingman, J. R. Nunn, A. M. Stephen, J. Chem. Soc., 197 (1957).
[32] M. Duckworth, W. Yaphe, Carbohyd. Res., **16**, 435 (1970).
[33] E. Teuscher, Biol. Rundsch., **5**, 1 (1967).
[34] P. Hass, Biochem. J., **15**, 469 (1921).
[35] B. D. Smith, W. H. Cook, Arch. Biochem. Biophys., **45**, 232 (1953).

Scanned with OKEN Scanner

Toţi componenţii astfel separaţi sînt eterogeni din punct de vedere chimic. Dintre aceştia, numai fracţiunea „K" corespunde definiţiei date de Smith şi Cook [35].

D-Galactoza. Această monoză se identifică în produşii reacţiei de hidroliză a carrageenului metilat [36,37]. Izolarea D-galactozei într-o cantitate echivalentă cu cea de 3,6-anhidro-D-galactoză conduce la concluzia participării lor în structura carrageenului.

3,6-Anhidro-D-galactoza. Monozaharida este semnalată în produsele de mercaptoliză ale carrageenului [38]. Literatura consemnează prezenţa D-galactozei, 3,6-anhidro-D-galactozei şi acidului sulfuric (raport molar 6 : 5 : 7) în structura K-carrageenului [39]. Prin hidroliza parţială a acestei polizaharide se obţine carobioza (4-β-D-galactopiranozil-3,6-anhidro-D--galactoză)[40].

După O'Neill, în macromolecula K-carrageenului, unităţile structurale de D-galactoză-4-sulfat, legate 1,3-β-glicozidic, alternează cu cele de 3,6-anhidro-D-galactoză unite 1,4-α-glicozidic[41]. Pentru fiecare a zecea moleculă de hexoză se presupune existenţa unor ramificaţii în poziţia C_6. În acest sens o formulă de structură este propusă de Schmitt [40] (fig. 65) şi confirmată de Bayley[42] pe baza cercetărilor röntgenografice.

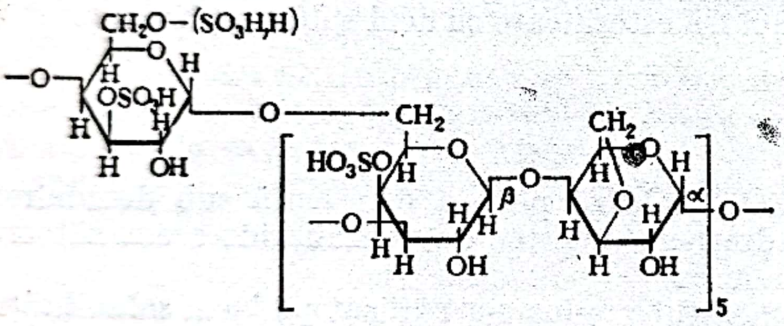


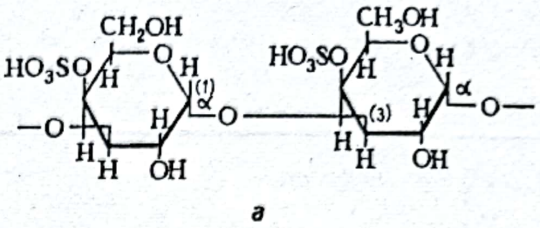
Fig. 65. — Structura moleculară a K-carrageenului [40].

Morgan şi O'Neill prezintă o formulă chimică pentru λ-carrageen (fig. 66*a*), în care unităţile de D-galactoză esterificate cu acid sulfuric în poziţia C_4, se leagă prin punţi 1,3-α-glicozidice. Autorii consideră existenţa unui număr redus de ramificaţii la C_6[43].

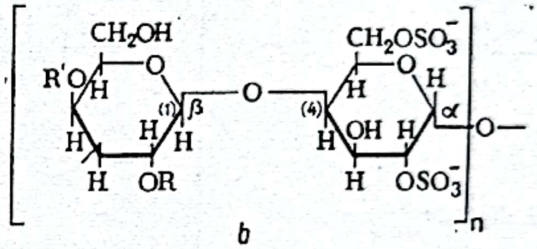
Ulterior, se demonstrează că λ- şi K-carrageenul prezintă asemănări structurale deşi între cei doi componenţi există următoarele deosebiri: (1) λ-carrageenul conţine în locul unităţilor de 3,6-anhidro-D-galactoză din fracţiunea K, verigi de D-galactoză-2,6-sulfat legate 1,4-glicozidic;

[36] O. Smidsrød, B. Larsen, A. J. Pernas, A. Haug, Acta Chem. Scand., **21**, 2585 (1967).
[37] W. Buchanan, E. Percival, G. E. Percival, J. Chem. Soc., **51** (1943).
[38] M. Dewar, E. Percival, J. Chem. Soc., 1622 (1943).
[39] N. A. O'Neill, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 6324 (1955).
[40] M. Schmitt, Bot. Marina, **3**, 17 (1961).
[41] N. A. O'Neill, B. D. Smith, A. S. Perlin, Canad. J. Chem., **33**, 1352 (1955).
[42] T. S. Bayley, Biochim. Biophys. Acta, **17**, 194 (1955).
[43] K. Morgan, N. A. O'Neill, Canad. J. Chem., **37**, 1201 (1959).

(2) K-carrageenul este mai bogat în D-galactoză-4-sulfat [44,45]. Rees şi Dolan presupun că cele două polizaharide pot fi corelate din punct de vedere biologic şi emit ipoteza provenienţei fracţiunii „K" din „λ"



a



b

Fig. 66. — Formule de structură propuse pentru λ-carrageen.
a) — după Morgan şi O'Neill [43]; (*b*) — după Rees şi Dolan [45].

(fig. 66*b*) în urma unor transformări care ar include eliminarea resturilor esterice cu apariţia 3,6-anhidro-D-galactozei [45].

Conţinutul total în sulfat al carrageenului este aproximativ de 28%, din care cea mai mare parte aparţine fracţiunii „λ".

3.1.2. Raportul comonomerilor şi factorii determinanţi de compoziţie

Dacă determinarea raportului comonomerilor din polizaharidele caracteristice algelor brune face obiectul unor investigaţii sistematice, stabilirea cantitativă a compoziţiei poliozelor existente în algele roşii şi verzi este la început datorită dificultăţilor determinate de complexitatea acestor sisteme.

În cazul alginaţilor, Haug şi Larsen aplică hidroliza acidă (H_2SO_4 80%, la 20°, urmată de H_2SO_4 2N, la 100°C) şi reuşesc să separe cantitativ cei doi comonomeri, prin cromatografie pe coloană de schimbători de ioni[46].

Raportul acizilor uronici (M/G) — acidul D-manuronic (M) şi acidul L-guluronic (G) — în acidul alginic variază funcţie de o serie de factori determinanţi, descrişi în capitolul 1, dintre care reamintim: specia de algă brună, elementul anatomo-morfologic, sezonul de recoltare, zona de recoltare, condiţiile de depozitare, extracţie şi prelucrare.

---

[44] D. A. Rees, J. Chem. Soc., 1821 (1953).
[45] T. C. S. Dolan, D. A. Rees, J. Chem. Soc., 3534 (1965).
[46] A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **16**, 1908 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela

Variația raportului comonomerilor acidului alginic și carrageenului.

Specia de algă	Partea morfologică analizată	Data recoltării	Locul recoltării	Acid manuronic : acid-L-guluronic (M/G)
Ascophyllum nodosum	—	6.08.1958	Flakk	1,82
,,	—	15.08.1962	Flakk	1,70
,,	—			2,45
,,	—	2.03	Vaere	1,66
,,	—	2.03.1959	Vaere	2,77
L. hyperborea	Cauloid	26.02.1959	Hustad	0,37
,,	,,	26.02	Hustad	0,56
,,	,,	12.02.1959	Hustad	0,45
,,	,,	28.06	Reine	1,10
,,	Filoid	30.01.1957	Reine	1,28
,,	—	15.12.1961	Vervang	0,60
L.digitata	—	8.01.1953	Espevaer	1,16
,,	—	8.01.1953	Espevaer	1,75
,,	—	10.06.1952	Espevaer	1,58
,,	—	3.07	Krakvar	2,10
,,	—			1,60
,,	—	3.07.1957	Tarva	1,99 ; 2,37
Macrocystis pyrifera	—	—	—	1/1,5—1/4
Nereocystis luetkeana	—	—	—	1,78
Alaria marginata	—	—	—	2,06
Egregia menziesi	—	—	—	2,37
Pelvetia	—	—	—	3,45
Acid alginic din bacterii (*Pseudomonas*)	—	—	—	2,5
Manucol SS/LD (*L. hyperborea*)	—	—	—	(derivat acetilat)
Manucol SA/LM (*Ascophyllum nodosum*)	—	—	—	0,46 0,70
Protanal L.F. (*L. digitata*)	—	—	—	1,10 1,65
Kelco SS (*Macrocystis pyrifera*)	—	—	—	1,43 2,17
Hypnea specifera	—	—	—	1,56
Furcellaria fastigiata	—	—	—	—
Chondrus crispus	—	—	—	—
Chondrus crispus	—	—	—	—
Chondrus crispus	—	—	—	—
Gigartina stellata	—	—	—	—
Gigartina stellata	—	05.1962	—	—
Gigartina stellata	—	08.1962	—	—
	—	10.1962	—	—

[47] B. Larsen, A. Haug, Acta Chem., **15**, 1397 (1961).
[48] A. Haug, Acta Chem. Scand., **15**, 1794 (1961).
[49] O. Smidsrød, A. Haug, Acta Chem. Scand., **19**, 329 (1965).
[50] R. Kesp, B. Ramsbottom, Radiobiol. Nature, **208**, 1341 (1965).
[51] R. L. Whistler, K. Kirby, Z. Physiol. Chem., **314**, 46 (1959).

Scanned with OKEN Scanner

35

funcție de factorii determinanți de compoziție

Raportul comonomerilor:			
D-galactoză : 3,6-anhidro-D-galactoză : sulfat	D-galactoză-4-sulfat : D-galactoză-2,6-sulfat : 3-6-anhidro-D-galactoză	Randament în component λ, %	Bibliografie
—	—	—	46
—	—	—	48
—	—	—	47
—	—	—	48
—	—	—	49
—	—	—	46
—	—	—	47
—	—	—	48
—	—	—	47
—	—	—	46
—	—	—	48
—	—	—	46
—	—	—	47
—	—	—	46
—	—	—	47
—	—	—	48
—	—	—	49
—	—	—	50
—	—	—	49
—	—	—	49
—	—	—	49
—	—	—	49
—	—	—	51
			46, 47
			46, 47
—	—	—	46, 47
—	—	—	46
—	—	—	52
1,0 : 0,8 : 0,7	—	—	53
1,0 : 0,8 : 0,7	—	—	54
1,0 : 0,7 : 1,0	—	—	54, 43
1,0 : 0,9 : 1,0	1,0 : 0,20 : 0,39	—	55, 43
1,0 : 0,8 : 1,2	1,0 : 0,49 : 0,05	23	43
—	1,0 : 0,20 : 0,39	20	43
—	1,0 : 0,22 : 0,39	13	43
—	1,0 : 0,20 : 0,34		

[52] A. Linker, S. Jones, J. Biol. Chem., **241**, 3845 (1966).
[53] A. L. Clingman, J. R. Nunn, J. Chem. Soc., 493 (1959).
[54] T. J. Painter, Canad. J. Chem., **38**, 112 (1960).
[55] B. D. Smith, W. H. Cook, Arch. Biochim. Biophys., **46**, 192 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

Influenţa unor factori asupra raportului comonomerilor este ilustrată pentru acidul alginic şi carrageen de datele tabelei 35.

Compoziţia chimică diferenţiată funcţie de factorii analizaţi se va reflecta implicit în proprietăţile fizico-chimice ale copolimerilor studiaţi.

3.1.3. Neomogenitatea de compoziţie

Neomogenitatea inter- şi intramoleculară de compoziţie reprezintă un aspect important în definirea structurii polizaharidelor şi a proprietăţilor lor fizico-chimice.

De exemplu, acidul alginic a fost considerat pînă în 1955 ca avînd aceeaşi compoziţie, diferenţele în proprietăţile fizico-chimice sînt atribuite doar variaţiilor de masă moleculară. Descoperirea acidului L-guluronic şi variaţia rapoartelor comonomerilor în diferite probe de alginaţi (tabela 35) fac să se înţeleagă că de fapt acidul alginic reprezintă un ansamblu de produşi cu o compoziţie chimică diferită, condiţionată de factori statistici şi cinetici definiţi prin :

— natura statistică a procesului de copolimerizare care determină neuniformitatea de compoziţie „momentană" şi

— variaţia parametrilor de reacţie, care instalează neuniformitatea compoziţională de „conversie".

Prin analogie cu teoria copolimerilor sintetici, se poate presupune că în cazul alginaţilor variaţia de compoziţie este condiţionată de doi factori : natura statistică a procesului de poliadiţie şi variaţia parametrilor de reacţie din celula vie.

Astfel, cauzele apariţiei neomogenităţii de compoziţie a alginaţilor par să nu difere de cele generale, valabile pentru copolimerii sintetici [56]. Reacţia de copoliadiţie presupune participarea tuturor etapelor elementare cu caracter statistic : iniţierea, propagarea, transferul şi întreruperea, ceea ce determină ca sistemul omogen în totalitatea sa, să apară microeterogen în orice moment, datorită fluctuaţiilor de concentraţie ale comonomerilor. Neuniformitatea compoziţiei de conversie este atribuită variaţiei rapoartelor concentraţiilor monomerilor în timpul sintezei. În general, efectul unităţii penultime asupra reactivităţii monomerilor joacă, în cazul alginaţilor, un rol important [57].

---

[56] E. Percival, Chem. Ind., 187 (1954).

[57] A. Liga, *Studiul neomogenităţii de compoziţie a copolimerilor statistici*, Referat de literatură, I. P. Iaşi, 1970.

Scanned with OKEN Scanner

3.1.3.1. Neomogenitatea intermoleculară de compoziţie

Distribuţia relativă a celor doi monomeri în macromolecule diferite determină neomogenitatea intermoleculară de compoziţie.

3.1.3.1.1. Determinarea experimentală a neomogenităţii intermoleculare de compoziţie a alginaţilor

În estimarea cantitativă a distribuţiei după compoziţie a alginaţilor prin metode experimentale (fracţionare prin precipitare selectivă), se foloseşte raportul comonomerilor (M/G) ca mărime care să caracterizeze această neuniformitate.

Primele încercări de aplicare a metodei de fracţionare prin precipitare cu săruri de mangan sau fier, ale unei soluţii de alginat, conduce la separarea a două fracţiuni distincte sub aspectul masei moleculare şi compoziţiei, atrăgînd pentru prima dată atenţia asupra existenţei unei neuniformităţi intermoleculare de compoziţie în probele de alginat [16].

Solubilitatea diferenţiată în soluţii de clorură de potasiu sau clorură de sodiu (0,6—1 N) a alginatului de sodiu, evidenţiază de asemenea prezenţa calitativă a două porţiuni cu solubilităţi diferite [17]. Analiza lor (tabela 35) demonstrează cu certitudine că alginatul se prezintă ca un copolimer ce poate fi separat cantitativ în două fracţiuni distincte [17] (tabela 36).

Tabela 36

Solubilitatea alginatului de sodiu în soluţii de clorură de sodiu şi clorură de potasiu [17]

Solvent	Fracţiunea I		Fracţiunea a II-a	
	Solubil %	Insolubil %	Solubil %	Insolubil %
Clorură de sodiu ,1 N	29	71	84	16
Clorură de potasiu, 1 N	31	69	12 100 3	88 0 97

Fracţiunea solubilă în clorură de potasiu (corespunzătoare porţiunii ce precipită cu săruri de mangan) este caracterizată prin $M < G$, iar cea insolubilă în clorură de potasiu (corespunzătoare fracţiunii ce nu precipită cu aceste săruri) este reprezentată prin $G < M$.

Aplicarea combinată a celor două metode conduce la o bună purificare a fracţiunilor. Pe această cale se reuşeşte să se determine calitativ compoziţia acizilor uronici prin precipitare şi solvire selectivă. Astfel se separă două fracţiuni : una cu un procent majoritar de acid guluronic, pentru probele izolate prin precipitare cu săruri de mangan şi solubile în clorură de potasiu ($Mn_1 K_s$) şi alta cu un conţinut predominant în acid

manuronic (Mn_sK_l)[58]. Ceva mai tîrziu, Haug şi colab. separă cantitativ dintr-un alginat cu grad de polimerizare ($\bar{P}_n$ egal cu 20—60)[59], fracţiuni cu un conţinut de acid manuronic de 65% şi 91% ($\bar{P}_n = 30$), 13,6% ($\bar{P}_n = 20$) şi 6,8% ($\bar{P}_n = 60$)[60]. Aceste rezultate demonstrează existenţa în macromoleculă a unor secvenţe diferite şi compacte de acid manuronic.

Prin aplicarea unei hidrolize acide parţiale, repetate (în trei stadii succesive), cu solubilizare treptată, se realizează fracţiuni de compoziţie diferită [61] (tabela 37). Examinarea porţiunilor rezistente după două hidrolize succesive, relevă prezenţa a două tipuri de oligouronide, cu un

Tabela 37

Hidroliza acidului alginic şi izolarea fracţiunilor rezistente, prin precipitare, la pH = 2,85. (Soluţie: acid oxalic 1M; conţinut în acid manuronic 61%)[61]

Comportarea produsului	Hidroliză ore	Cant. de fracţiune % din alg. total	Compoz. fracţiune % acid manuronic	$\bar{P}_n$
Fracţiune hidrolizabilă	10	27,0	—	—
Fracţiune rezistentă, solubilă la pH = 2,85	10	48,0	80	23
Fracţiune rezistentă, insolubilă la pH = 2,85	10	22,8	18,5	28
Fracţiune hidrolizabilă	20	30	69	—
Fracţiune rezistentă, solubilă la pH = 2,85	20	43,0	90,0	21,0
Fracţiune rezistentă, insolubilă la pH = 2,85	20	20,8	15	25
Fracţiune hidrolizabilă	2×20	42,0	71,5	—
Fracţiune rezistentă, solubilă la pH = 2,85	2×20	30,5	90	13
Fracţiune rezistentă, insolubilă la pH = 2,85	2×20	20	8,5	16

conţinut predominant în unul din comonomeri. De aceea, este de aşteptat ca diuronidele, prezente după a treia şi a patra hidroliză, să conţină în principal acizi dimanuronici sau diguluronici. Aceste oligouronide, caracterizate prin M > 90% sau G > 90%, reflectă o distribuţie nestatistică a celor doi acizi uronici de-a lungul lanţului, cu existenţa a unor lungi secvenţe, constituite dintr-un singur acid uronic [62].

[58] D. Wilde, G. Smets, J. Polym. Sci., **5**, 253 (1950).
[59] A. Haug, Acta Chem. Scand., **13**, 1250 (1959).
[60] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **21**, 691 (1967).
[61] O. Smidsrød, A. Haug, Acta Chem. Scand., **22**, 1989 (1968).
[62] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **20**, 183 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

3.1.3.1.2. Determinarea experimentală a neomogenității intermoleculare de compoziție a agarului și carrageenului

Asupra structurii complexe a agarului nu există încă păreri unanim acceptate și de aceea este de așteptat ca referitor la neomogenitatea sa de compoziție să planeze încă incertitudini.

S-a arătat că agarul poate fi separat, după acetilare și extracție din cloroform, în două componente caracterizate prin structuri chimice diferite : agaroza și agaropectina [19,20]. Solubilitatea diferențiată în cloroform a acestor fracțiuni permite izolarea celor doi constituenți principali ai agarului.

Ipoteza primară stabilită de cercetătorii japonezi [19,20] și acceptată timp de un deceniu este pusă astăzi sub semnul întrebării [63]. Din acest motiv separarea componentelor și implicit precizarea structurii agarului constituie încă două probleme controversate.

Astfel, pe baza caracterizării produșilor de hidroliză, recent, unii autori, consideră că agarul este constituit dintr-o mixtură de polizaharide cu trei tipuri de structură definite : agaroza neutră, piruvatul de agaroză (caracterizat printr-un grad mic de esterificare) și sulfatul de galactan [32].

Se emite de asemenea ipoteza coexistenței unor componenți cu structură apropiată, din ai căror produși de degradare cu agarază extracelulară (produsă de *Pseudomonas atlantica*) se separă unitățile de 4,6-O-(1-carboxietiliden)-D-galactoză. Se constată că acestea iau locul D-galactozei, în fracțiunile cu un conținut scăzut în grupe sulfat alături de două noi oligozaharide care conțin 4,6-O-1-(carboxietiliden)-D-galactoză neesterificată[32].

Fracționarea agarului pe coloană de DEAE-Sephadex confirmă pe de o parte ipoteza existenței în amestec a celor două polizaharide principale, agaroza, neutră din punct de vedere electric, și agaropectina purtătoare de sarcini, iar pe de altă parte evidențiază complexitatea structurii agarului [63]. Rezultatele obținute prin fracționare prezintă agarul ca un amestec complex de polizaharide, cu lanțul principal constituit din aceleași unități structurale, ce diferă doar prin gradul de esterificare și care pot fi încadrate în tipurile de structură discutate anterior.

Un studiu recent consemnează posibilitățile de separare ale agarozei de agaropectină, funcție de gradul de esterificare. Astfel, prin adăugarea chitinei sau chitozanului la o soluție de agar în N,N'-dimetilformamidă, se izolează în precipitatul obținut, agaropectina cu un grad înalt de esterificare. Din filtrat se separă agaroza cu un conținut scăzut în grupe esterice[64].

Ca și în cazul agarului, structura complexă a carrageenului determină ca investigațiile cu privire la neomogenitatea sa de compoziție să se limiteze la stadiul primelor încercări.

Așa cum s-a menționat la compoziția chimică, carrageenul constituie un amestec de polioze cu structură asemănătoare [33].

---

[63] M. Duckworth, W. Yaphe, Carbohyd. Res., **16**, 189 (1970).

[64] G. G. Allan, G. P. Johnson, Z. Y. Lai, V. K. Sarkanen, Carbohyd. Res., **17**, 234 (1971).

Scanned with OKEN Scanner

Fracţionarea acestor polizaharide, prin precipitare cu clorură de potasiu, conduce la izolarea a două [34] sau trei fracţiuni [35] distincte (fracţiunile λ-, K- şi fracţiunea intermediară).

Se constată că, insolubilitatea fracţiunilor în clorură de potasiu este determinată de conţinutul în 3,6-anhidro-D-galactoză [35].

În concluzie, cu toate că literatura semnalează această eterogenitate chimică a componenţilor astfel separaţi, nu sînt aduse precizări asupra distribuţiei relative a monomerilor în macromolecule diferite.

3.1.3.2. Neomogenitatea intramoleculară de compoziţie

În acest domeniu sînt semnalate cercetări sistematice numai referitoare la alginaţi. Problema determinării neomogenităţii de compoziţie intramoleculară a agarului şi carrageenului constituie un subiect interesant şi încă neexplorat.

Modul de distribuţie de-a lungul lanţului macromolecular a celor doi monomeri, determină neomogenitatea intramoleculară (secvenţială) de compoziţie. Acest tip de neomogenitate poate determina alternarea regulată, aglomerarea în blocuri lungi sau dispunerea întîmplătoare a secvenţelor în aceeaşi catenă.

Descrierea unui anumit tip de macromoleculă, în care distribuţia monomerilor să nu aibă un caracter alternant şi nici statistic este concretizată într-un model, imaginat şi aplicat în cazul alginaţilor [65]. Această reprezentare este motivată prin următoarele consideraţii privitoare la sinteza şi degradarea polizaharidei :

— biosinteza alginatului este recunoscută ca o reacţie de copoliadiţie [65], ceea ce permite aplicarea, cu unele modificări, a ecuaţiilor stabilite în domeniul copolimerilor sintetici [65];

— schimbările în „compoziţie-distribuţie", în timpul biosintezei, pot fi privite ca reversul celor ce intervin în timpul unei depolimerizări statistice şi tocmai pe această inversă developare se bazează reconsiderarea reacţiei de formare a copolimerului, alături de definirea şi caracterizarea secvenţială a alginatului.

Din punct de vedere teoretic, depolimerizarea statistică a unei polizaharide liniare ar trebui să conducă la obţinerea, în amestecul de reacţie, a unei cantităţi predominante de oligozaharide cu gradul cel mai înalt de polimerizare. Dar în practică, degradarea polizaharidelor în mediu acid nu este niciodată cu adevărat statistică. Chiar la un simplu homopolimer ca celuloza, fragmentele de lanţ macromolecular cu grade mici de polimerizare sînt hidrolizate mai repede comparativ cu cele cu grad mai înalt, iar cantitatea de oligomeri inferiori este mai mică decît cea presupusă pentru o scindare statistică.

Pe de altă parte, pentru toate gradele de scindare (α) date, gradul mediu de polimerizare şi cantitatea tuturor fragmentelor de homopolimeri obţinute în urma unei depolimerizări statistice, vor creşte cu asimetria în

[65] T. J. Painter, J. Chem. Soc., 922 (1967).

distribuţie a unităţilor structurale de-a lungul lanţului macromolecular [65]. Tocmai această dependenţă a cantităţii şi masei moleculare medii a tuturor homooligozaharidelor obţinute, de distribuţia monozaharidelor în lanţ, observată de Painter la depolimerizarea statistică a unei heteropolizaharide, este folosită ca o preţioasă sursă de informaţii în determinarea distribuţiei secvenţelor în alginat [65].

3.1.3.2.1. Determinarea experimentală a distribuţiei

Descrierea macromoleculei de alginat, din punctul de vedere al secvenţei acizilor uronici (M şi G), este rezultatul unor studii sistematice de degradare. Se cunoaşte că prin hidroliză eterogenă sau omogenă şi precipitare fracţionată ulterioară se izolează oligomeri de compoziţie chimică diferită [59, 61, 66].

Depolimerizarea alginatului (61,5% M; 38,5% G) condusă în mediul omogen, în trei condiţii diferite (degradare acidă, alcalină şi oxido-reducătoare) permite realizarea unei degradări aproximativ statistice a lanţurilor [67].

Datele experimentale conduc la următoarele concluzii cu privire la secvenţare :

— în urma hidrolizei acide, acidul alginic este scindat în fragmente macromoleculare, ce diferă prin compoziţia lor chimică. Această comportare nu poate fi interpretată prin ipoteza „legăturilor slabe" între diferite fragmente ale lanţului [68], şi mai degrabă explicată în termenii unei depolimerizări statistice, ce caracterizează comportarea tipică a unui bloc-copolimer ;

— se constată că eliberarea din lanţul macromolecular a fragmentelor distincte din punctul de vedere al compoziţiei, are loc după ce gradul mediu de polimerizare este redus la 90. La hidroliza acidă parţială, această fragmentare se caracterizează printr-o scindare gradată a trei tipuri de blocuri existente sub forma unor entităţi distincte. Fragmentele obţinute pot fi separate datorită solubilităţii lor diferite în mediu acid. Astfel, cînd hidroliza este condusă în acid oxalic (1 M)[61] sau acid clorhidric (0,3N)[59, 66] se izolează, pe baza insolubilităţii, două tipuri de componenţi. O scindare în fragmente similare este descrisă şi la hidroliza în soluţii omogene (pH=3,5)[59], la degradarea cu reactiv Fenton [68], alginaze [69] şi alcalii [70]. Datele cinetice ale acestor procese indică o depolimerizare aproximativ statistică.

Hidroliza eterogenă aplicată succesiv, în vederea solubilizării treptate a fracţiunilor, aduce noi precizări cu privire la secvenţarea acizilor uronici [61]. În acest caz, se remarcă existenţa a două fragmente distincte,

---

[66] T. J. Painter, J. Chem. Soc., 779 (1963).
[67] A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **21**, 768 (1967).
[68] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, T. J. Painter, Acta Chem. Scand., **23**, 2955 (1969).
[69] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **19**, 143 (1965).
[70] A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **17**, 1653 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

unul „hidrolizabil" şi altul „rezistent". Scăderea gradului mediu de polimerizare al materialului insolubil în timpul hidrolizei, constituie o dovadă că fracţiunea „rezistentă" este formată din părţi ale macromoleculei care scindează. Această comportare, corelată cu izolarea fracţiunii „hidrolizabile", conduce la concluzia că porţiunile de lanţ „rezistente" distribuite de-a lungul macromoleculei, sînt separate între ele prin fragmente

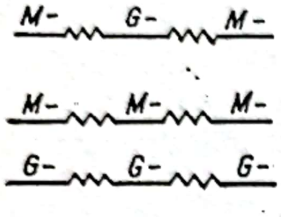


Fig. 67. — Reprezentarea macromoleculei de acid alginic pe baza rezultatelor hidrolizei acide parţiale [61].
I — bloc-copolimerul celor doi acizi uronici; *II* — homopolimerul de acid manuronic (M) sau guluronic. (G)

„hidrolizabile". În acord cu aceste rezultate, Haug şi Smidsrød, propun două variante de reprezentare a macromoleculei de alginat [61] (fig. 67).

Solubilitatea în soluţii acide pledează în favoarea primei reprezentări.

Această concluzie cu privire la descrierea macromoleculei de alginat a constituit punctul de plecare a unor investigaţii metodice, axate pe stabilirea cu exactitate a compoziţiei şi, implicit, a distribuţiei monomerilor în unele fragmente de lanţ.

Pentru simplificarea expunerii acestor cercetări, se notează cu:

fragmentul A — porţiunile de heteropolimeri scindate din macromoleculă prin hidroliză parţială acidă, solubile în mediu acid;

fragmentele B şi C — porţiunile insolubile în mediu acid, cu un conţinut predominant în acid manuronic, respectiv guluronic [59, 61, 66], ataşate exclusiv la capetele fragmentului A.

Analiza secvenţării în fragmentul A. Pentru determinarea modului de distribuţie a celor două unităţi structurale în fragmentul A, de aceeaşi compoziţie (M/G = 1,6) cu alginatul original, acesta este supus unei hidrolize acide suplimentare. În urma reacţiei rezultă doi heterooligomeri de tip M—G şi G—M. Schimbările gradate în compoziţie tind către valoarea unitară a raportului M/G. Aceste observaţii conduc la concluzia că fragmentul A este bogat în secvenţe alternante de acid D-manuronic şi acid L-guluronic. Dar modul de aranjare a monomerilor nu poate fi clarificat fără a considera cinetica hidrolizei acide a produsului analizat. Se cunoaşte că pentru un domeniu larg de pH, viteza de hidroliză a fragmentului A poate fi exprimată în termenii a două constante de viteză de ordinul I, caracteristice celor două tipuri de unităţi monomere [59]. La un pH scăzut, ambele constante de viteză devin aproximativ egale în mărime şi hidroliza are loc aproape statistic. În domeniul de pH=2—4, aceste constante devin mult diferite. Datorită caracterului nestatistic ce intervine la hidroliza în soluţii slab acide, cauzat de participarea directă a grupelor carboxilice [71] (cataliza intramoleculară) este de aşteptat ca

[71] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **21**, 2859 (1967).

mecanismul hidrolitic să influenţeze natura oligomerilor rezultaţi din reacţie într-o manieră dependentă de aranjarea fragmentelor ce conţin acizii uronici respectivi.

Larsen şi colab.[68] extind metodele stabilite de Kuhn şi Freudenberg în cazul depolimerizării nestatistice şi utilizează o formulă mai cuprinzătoare pentru determinarea structurii fragmentului A.

Analiza secvenţării în fragmentele B şi C. Porţiunile insolubile B şi C, izolate din fracţiunea rezistentă, sînt alcătuite din blocuri de homopolimeri formate din acid manuronic (B) sau guluronic (C)[66]. Aceste fragmente părăsesc fracţiunea A, solubilă la hidroliză, şi se separă sub forma unui precipitat insolubil de B şi C. După o scurtă hidroliză ambele fracţiuni pot conţine pînă la 20% din celălalt comonomer, însă la o degradare avansată creşterea conţinutului în unul din cei doi acizi, devine predominantă (ex. aproximativ 95% acid poliguluronic sau polimanuronic pentru $\overline{P}_n = 15-20$)[59].

3.1.3.2.2. Tratamentul teoretic privind distribuţia secvenţelor

Utilizarea matricelor. În domeniul compuşilor macromoleculari sintetici este frecvent utilizat pentru descrierea statistică a copolimerilor, din punctul de vedere al compoziţiei şi distribuţiei secvenţelor, tratamentul teoretic bazat pe teoria lanţurilor Markov. Această teorie s-a dovedit aplicabilă deoarece în reacţia de sinteză fiecare adiţie de monomer la lanţul în creştere, poate fi considerată ca un proces secvenţial, în care probabilitatea ca o unitate structurală să se găsească în fiecare din stările posibile, este corelată cu o matrice ale cărei elemente sînt probabilităţi de tranziţie.

Problema distribuţiei statistice a lungimii şi compoziţiei secvenţelor în alginat este rezolvată teoretic de către Painter[65]. Autorul aplică un model statistic similar celui utilizat la copolimerii rezultaţi prin adiţie. Pe această cale se realizează un calcul al distribuţiei compoziţiei teoretice şi se corelează aceste rezultate cu datele statistice obţinute la degradarea alginaţilor[59, 61, 66].

Modelul statistic găsit corespunzător pentru macromolecula de alginat, guvernat de „efectul unităţii penultime" (ultimele două unităţi ale unui lanţ în creştere influenţează viteza de adiţie a viitoarelor unităţi) se bazează pe următoarele presupuneri[72, 73]:

— alginatul este considerat ca un copolimer liniar, alcătuit din unităţi A (acid manuronic, M) şi unităţi B (acid guluronic, G), cu fracţiunile molare (F^A) şi respectiv (F^B) ale lanţului format din n unităţi structurale;

— iniţierea are loc prin promotorul P;

— substratul donor este considerat în exces;

---

[72] O. Smidsrød, B. Larsen, T. J. Painter, A. Haug, Acta Chem. Scand., 23, 1573 (1969).
[73] T. J. Painter, O. Smidsrød, B. Larsen, A. Haug, Acta Chem. Scand., 22, 1637 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

— lanţurile macromoleculare sînt liniare şi infinite;

— biosinteza alginatului este privită ca un proces de adiţie în trepte a unităţilor de monomer A(M) şi B(G) la capătul lanţului macromolecular în creştere, ceea ce justifică tentativa de a atribui semnificaţii cinetice probabilităţilor;

— se consideră „compoziţia-distribuţia" fragmentelor de lanţ formate prin depolimerizarea statistică a acestor macromolecule.

Pe modelul adoptat se utilizează mărimile statistice, reprezentate prin:

— *frecvenţele de iniţiere*, definite prin probabilităţile ca prima unitate (sau unităţi) dintr-un lanţ să aibă o identitate particulară;

— *specificităţile primare*, ce se reflectă în frecvenţele de iniţiere şi exprimă măsura în care promotorul (primerul) va accepta preferenţial un tip de unităţi, P_{AA}, P_{BB}, P_{AB} şi P_{BA}, unde P_{AA} este de ex. probabilitatea ca primele două unităţi dintr-un lanţ să fie A(M);

— *specificităţile substratului* : a_1, a_2, b_1, b_2, definite prin opt constante de viteză de ordinul zero ce domină creşterea lanţului, exprimate sub forma:

$$a_1 = \frac{K_{AA \leftarrow A}}{K_{AA \leftarrow B}}, \qquad a_2 = \frac{K_{BA \leftarrow A}}{K_{BA \leftarrow B}},$$
$$b_1 = \frac{K_{BB \leftarrow B}}{K_{BB \leftarrow A}}, \qquad b_2 = \frac{K_{AB \leftarrow B}}{K_{AB \leftarrow A}}. \tag{15}$$

Aceste specificităţi vor determina de fapt lungimea medie a secvenţelor după cum urmează:

a_1 — homopolimer-A $= (A)_m$,
b_1 — homopolimer-B $= (B)_m$,
a_2 şi b_2 — blocuri alternante $= (AB)_m$;

— *frecvenţele de persistenţă* reprezintă măsura specificităţii substratului sau viteza la care enzimele polimeraze vor prefera o adiţie omogenă comparativ cu alta eterogenă (ex. A ← A comparativ cu A ← B). Ele se caracterizează prin:

$$p\,(AAA) = \frac{a_1}{(1 + a_1)}, \qquad p\,(BAA) = \frac{a_2}{(1 + a_2)},$$
$$p\,(BBB) = \frac{b_1}{(1 + b_1)}, \qquad p\,(ABB) = \frac{b_2}{(1 + b_2)}; \tag{16}$$

— *probabilitatea a două unităţi consecutive*, de exemplu pentru unitatea A, (P_{AA}) este $F^A \times p\,(AA)$. Dar în modelul adoptat această cantitate este o funcţie de a_1 şi a_2 iar probabilitatea ca un A să fie urmat de A este condiţionată de identitatea unităţii precedente. Considerînd

$p(AA) = \dfrac{p(BAA)}{p(AAB) + p(BAA)}$; $p(BB)$; $p(AB)$ si $p(BA)$, autorii găsesc pentru probabilitatea a două unităţi consecutive:

$$P_{AA} = \frac{F^A(1 + a_1)a_2}{1 + 2a_2 + a_1a_2},$$

$$P_{BA} = \frac{F^B(1 + b_2)}{1 + 2b_2 + b_1b_2}, \qquad (17)$$

$$P_{AB} = \frac{F^A(1 + a_2)}{1 + 2a_2 + a_1a_2},$$

$$P_{BB} = \frac{F^B(1 + b_1)b_2}{1 + 2b_2 + b_1b_2},$$

dar,

$$P_{AA} + P_{AB} = F^A \text{ şi } P_{BB} + P_{BA} = F^B,$$

astfel că:

$$F^A/F^B = (1 + 2a_2 + a_1a_2)\,(1 + b_2)/(1 + 2b_2 + b_1b_2)\,(1 + a_2), \qquad (18)$$

ceea ce de fapt reprezintă ecuaţia de compoziţie a copolimerilor, pentru cazul unităţii penultime şi egalitatea $P_{AB} = P_{BA}$;

— *fracţia molară*, de exemplu (F^A) a lui A, în copolimer se determină din „compoziţie-distribuţie", prin multiplicarea cu factorul $(n - x)/n$, a fracţiunilor tuturor lanţurilor conţinînd x unităţi din B(G) şi $(n-x)$ unităţi din A(M) astfel [73]: Calculul la computer pentru valorile $n = 6$, $a_1 = b_1 = 6$; $a_2 = b_2 = 0{,}167$ şi $P_{AA} = P_{BA} = P_{AB} = P_{BB} = 0{,}25$, se efectuează în următoarele etape: se găsesc iniţial diferite compoziţii posibile (x/n) unde x este numărul de unităţi (G) din lanţ; fracţiunile tuturor moleculelor în care primele două unităţi sînt AA, AB, BA şi respectiv BB; sumarea acestor fracţiuni din toate lanţurile, de o compoziţie dată, ce reprezintă „compoziţia-distribuţia", trebuie să fie egală cu unitatea. Compoziţia principală a copolimerului este dată de multiplicarea „compoziţiei-distribuţiei" cu mărimea $(n - x)/n$.

Stadiile de depolimerizare ale unui polimer cu efect penultim se reprezintă grafic în figura 68. Curba pentru $n = 10$ este obţinută prin alegerea valorilor lui a_1, b_1, a_2 şi b_2, la o lungime medie a lanţului şi o compoziţie medie dată (F^A), tipică alginatului din *L. digitata* [59-61].

Frecvenţele de iniţiere se calculează din ecuaţiile (17), iar valorile lui n sînt aproximate (10—100).

Între maximele de la 0% şi 50% de B(G) de exemplu, se remarcă existenţa predominantă a lanţurilor cu o structură de tip $(A)_p$ $(AB)_q$ şi $(AB)_q$ $(A)_p$. Această observaţie explică imperfecţiunile intervenite în fracţionare la grade mici de scindare, care conduc la contaminarea secvenţelor de homopolimeri cu lanţuri de acest fel.

Scanned with OKEN Scanner

În general, compoziţia şi distribuţia secvenţelor în alginat este întrucîtva diferită de cea atribuită prin aplicarea acestui model simplu.

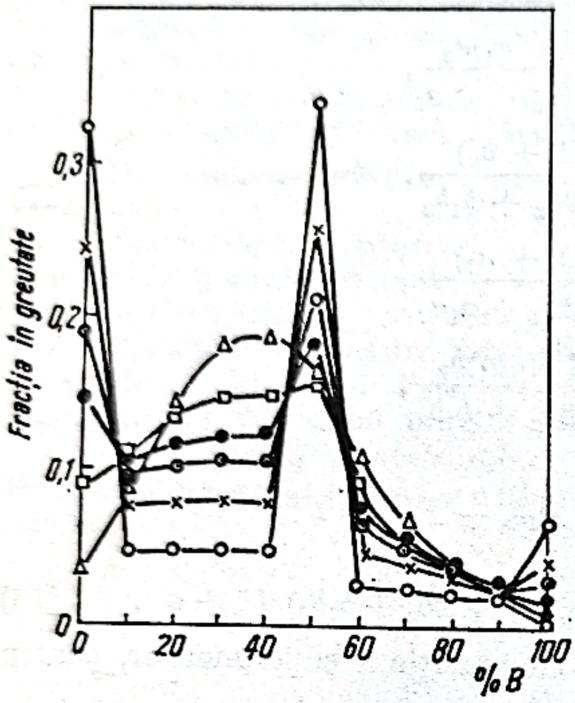


Fig. 68. — Reprezentarea aproximativă a schimbărilor în „compoziţie-distribuţie" la depolimerizarea statistică a unui copolimer cu efect penultim[61].

$F^A = 0{,}633 \pm 0{,}02$; $N_2^A = 31$; $N_2^B = 16$; $N_2^{AB} = 12$; 1. △ — $n = 100$; 2. □ — $n = 60$; 3. ● — $n = 40$; 4. ⊙ — $n = 30$; 5. × — $n = 20$; 6. ○ — $n = 10$; N = lungimea secvenţei; n = numărul de unităţi structurale (B = G).

3.1.3.2.3. Corespondenţa între datele experimentale şi tratamentul teoretic

Aplicarea tratamentului teoretic descris pe fragmentele A, B, C (din alginatul supus hidrolizei parţiale, fracţionării şi izolării produşilor prin cromatografie pe gel) conduce la o serie de concluzii care permit o descriere statistică a macromoleculei de alginat (tabela 38).

Dacă blocurile A sînt mai lungi ca blocurile B, fragmentele de homopolimer A vor apărea ca entităţi distincte, în mixtura de reacţie, la un grad de scindare mai mic, comparativ cu cele de B. Prin urmare, blocurile de compoziţie distinctă pot fi realizate la un stadiu de depolimerizare determinat de lungimea lor [74].

Aşadar, neomogenitatea chimică produsă prin hidroliză se apreciază calitativ prin aplicarea teoriei efectului unităţii penultime. În rezumat, calculul „distribuţie-compoziţie" pentru un lanţ cu n unităţi structurale se efectuează printr-o enumerare exactă a tuturor secvenţelor posibile ale lanţului şi prin sumarea probabilităţilor de participare în fiecare secvenţă, avînd o compoziţie medie identică. Calculul este limitat pentru $n \leqslant 15$. „Distribuţia-compoziţia" referitoare la valori mai mari a lui -n- se obţine printr-o metodă aproximativă de extrapolare.

---

[74] B. Larsen, T. J. Painter, A. Haug, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **23**, 355 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 38

Caracterizarea neomogenității intramoleculare de compoziție a alginatului

Fragment izolat	M/G	Constanta vitezei de hidroliză K_M/K_G	Caracterizat prin :	Descriere
Fragment A — prima separare	1,2/1		M = G; participarea comonomerilor egală pentru $\bar{P}_n = 20$	Conține 90 % secvențe alternante a celor 2 monomeri cu lungimea medie mai mică de 10 meri. Două unități consecutive de acid guluronic sînt absente virtual. Adică exprimat statistic $b = 0$; $P_{BA} = 1$ sau $P_{AA} = 0{,}167$
— hidroliză (pH=8) 100°C		4,3	Pentru $\alpha = 0{,}5$. Cantități mici de mono- și trizaharide și mari de di- și tetrazaharide	
Fragment B — prima separare — hidroliză	M > G		Pentru $\alpha = 0{,}5$. Cantități de mono- și oligozaharide în acord cu scindarea statistică	Unități continue de M, blocuri atașate exclusiv la secvențe alternante
Fragment C — prima separare — hidroliză	G > M		Pentru $\alpha = 0{,}5$. Cantități de mono- și oligozaharide în acord cu scindarea statistică	Unități continue de G, blocuri exclusiv atașate la secvențe alternante

În baza acestor date se poate afirma că macromolecula de alginat este formată din două tipuri de blocuri lungi de acid D-manuronic, respectiv acid L-guluronic, legate prin secvențe cu o structură predominant alternantă.

3.2. Biosinteza polizaharidelor din algele marine

Acești compuși macromoleculari reprezintă produși ai reacțiilor de fotosinteză în care intervine și colaborează un sistem complex de ac-

Scanned with OKEN Scanner

tivatori fotochimici şi enzime. Biogeneza acestor polioze nu este încă în totalitate elucidată.

Încadrate într-o schemă generală de biosinteză (fig. 69), multe din aceste faze figurate sînt reprezentate prin analogie cu mecanismul general de sinteză a polizaharidelor. Astfel, fazele anterioare formării precursorilor GDP-acid D-manuronic (GDP-guanidindifosfat) şi GDP-acid L-guluronic, dovedite experimental [75-78] se rezumă doar la cîteva ipoteze.

Studiile de fotosinteză cu $^{14}CO_2$ demonstrează că D-manitolul, produs într-o cantitate considerabilă în primele stadii ale reacţiei, este implicat în metabolismul algei. Odată cu scăderea conţinutului în manitol, creşte cantitatea de acid alginic radioactiv din plantă. Din această cauză, se presupune posibilă transformarea manitolului în acid alginic „via" manoză-1-fosfat, prin fosforilarea manitolului la manitol-fosfat [75].

Nu este exclusă însă nici oxidarea D-manitolului la D-manoză, în prezenţa sistemului de enzime. Studiile efectuate *in vitro* stabilesc următoarea succesiune a fazelor principale în schema de biogeneză a acidului alginic [75]:

D-manoză → D-manoză-6-P → D-manoză-1-P → GDP-manoză → → GDP-acid D-manuronic → acid alginic.

Pe baza rezultatelor experimentale din literatură şi a analogiei cu mecanismul general de sinteză a poliozelor, se imaginează o schemă simplificată de biogeneză a principalelor polizaharide din algele marine, cu următoarea succesiune a fazelor [79-86]:

— *stadiul I* presupune o reacţie de fosforilare a zaharului;

— *stadiul II* corespunde transformării zaharului-6-fosfat în derivat 1-fosfat;

— *stadiul III* constă în reacţia zaharului-1-fosfat cu nucleozidtrifosfatul (guanosintrifosfat-GTP) ce conduce la formarea nucleotid-difosfat-zaharurilor de înaltă energie (GDP-zaharuri). La acest nivel, GDP-manoza sau GDP-glucoza acţionează similar UDP-glucozei din plantele terestre, ca un compus de bază în formarea directă sau indirectă a unui număr de alte GDP-zaharuri [79,85];

— *stadiul IV* include formarea legăturilor glicozidice din zaharuri -nucleotide, ce are loc, în general, prin reacţii de transglicozilare [75].

---

[75] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, T. J. Painter, Acta Chem. Scand., **23**, 2955 (1969).
[76] Lin Tsan-Yen, W. Z. Hassid, J. Biol. Chem., **241**, 5284 (1966).
[77] J. Preiss, J. Biol. chem., **239**, 3127 (1964).
[78] B. Larsen, T. J. Painter, A. Haug, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **23**, 355 (1969).
[79] Lin Tsan-Yen, W. Z. Hassid, J. Biol. Chem., **241**, 3282 (1966).
[80] P. Bernfeld, *Biogenesis of Macromol. Compounds*, Edit. Pergamon Press, 1967, p. 316.
[81] C. R. Beau, W. Z. Hassid, J. Biol. Chem., **212**, 441 (1955).
[82] C. R. Beau, W. Z. Hassid, J. Biol. Chem., **218**, 425 (1956).
[83] D. A. Rees, Chem. Ind., 793 (1961).
[84] D. A. Rees, Biochem. J. **78**, 25 (1961).
[85] J. C. Lawson, D. A. Rees, Nature, **227**, 392 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

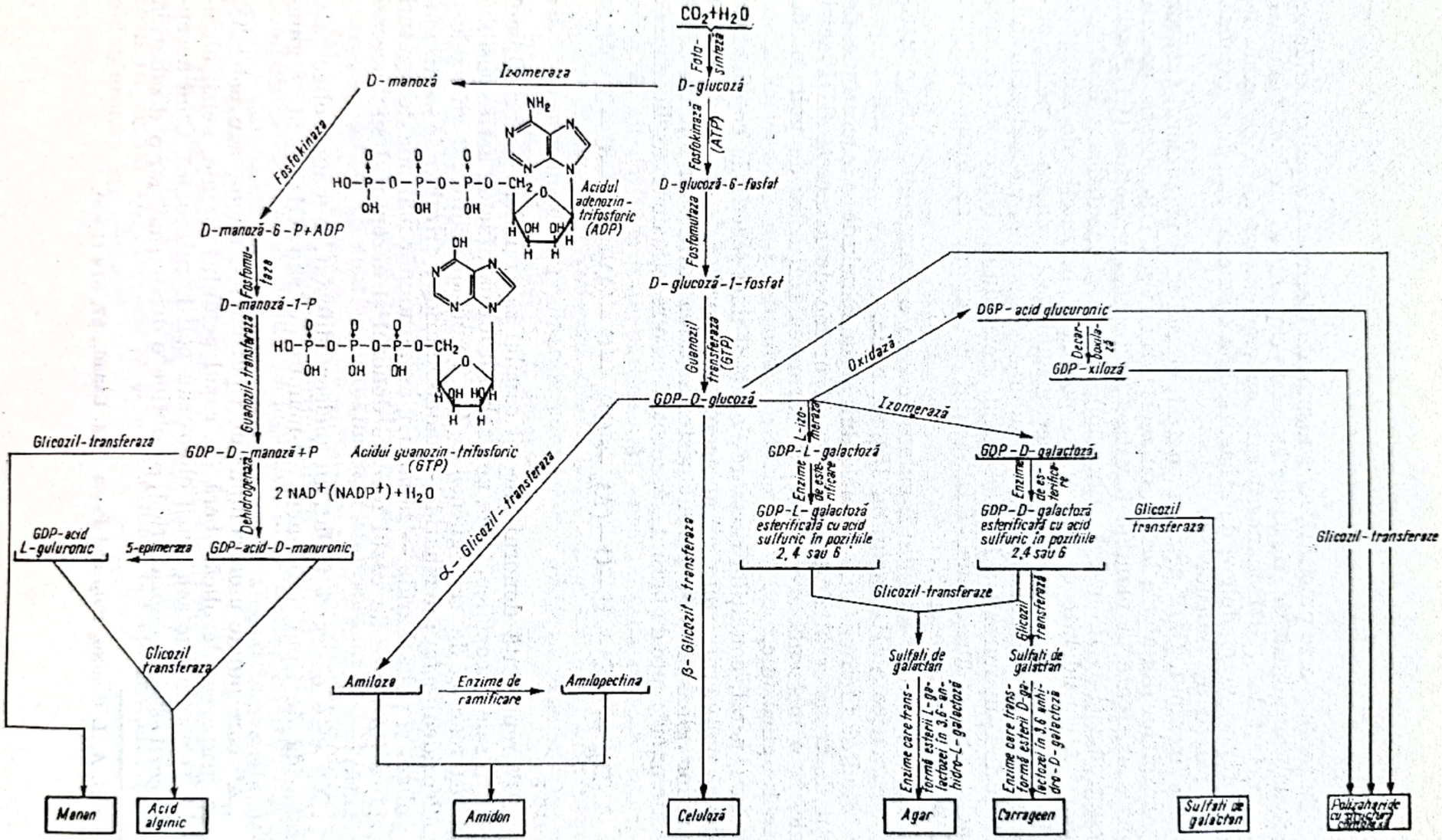


Fig. 69. — Biosinteza probabilă a polizaharidelor în algele marine.

Scanned with OKEN Scanner

Cu toate aceste precizări, mecanismul de biosinteză a polizaharidelor este foarte complicat. Se ştie că alga vie este capabilă să producă zaharuri-fosfat-nucleotide (GDP-manoza) care au capacitatea de a se oxida la C_6, de a funcţiona ca donori de zaharuri, de a epimeriza sau de a cataliza diferite reacţii de transfer [86].

De exemplu, GDP-manoza poate fi considerată precursorul tuturor polizaharidelor din algele brune, cu acelaşi rol ca şi UDP-glucoza, pentru poliozele existente în plantele terestre. Zaharurile-nucleotide (GDP-acid D-manuronic şi GDP-acid L-guluronic), izolate şi identificate în algele brune, sînt considerate ca precursori potenţiali în reacţia de sinteză a acidului alginic. Prin analogie cu mecanismul de biosinteză a poliuronidelor bacteriene [76] sau animale, se presupune că în celula vie a algei brune, unităţile de D-manurozil- şi L-guluronozil- ale acidului alginic sînt derivaţi de acizi uronici-nucleotide. GDP-acidul manuronic se formează prin oxidarea GDP-manozei [76].

Prezenţa GDP-acidului L-guluronic este o consecinţă a 5-epimerizării enzimatice a GDP-acidului D-manuronic.

Stadiul final al sintezei acidului alginic include o succesiune de reacţii de transfer al unităţilor de acid uronic de la aceşti GDP-acizi uronici la o moleculă acceptoare, cu formarea lanţurilor de poliuronide legate 1,4-glicozidic.

În general, condiţiile necesare instalării unei reacţii de copoliadiţie (analoagă polimerilor sintetici), în acord cu factorii ce determină formarea legăturilor glicozidice [75], permit sistematizarea următoarelor elemente necesare unei trepte de biosinteză, socotită ca o reacţie de transglicozilare :

$$(D)_n - OX + H-O-(A)_x \rightarrow (D)_n - O-(A)_n + H-O-X \qquad (19)$$

în care :

„D" reprezintă donorul glicozil capabil să transfere energia liberă a legăturii sale glicozidice, la un nou zaharid format, făcînd astfel posibilă instalarea reacţiei de transglicozilare (ex. : nucleozidedifosfat-glicozide → → nucleozidedifosfat ; dizaharide → monozaharide ; trizaharide → dizaharide ; oligo- şi polizaharide → zaharuri), cu un număr mai mic de legături glicozidice (în afară de cazul în care donorul şi acceptorul sînt aceeaşi substanţă) ;

„X" este o grupă fosfat, un nucleoziddifosfat, o mono-, oligo- sau polizaharidă de tipul GDP-acid D-manuronic sau GDP-acid L-guluronic [78] ;

„A" corespunde unui compus de tipul mono-, oligo-, sau polizaharidă cu gruparea alcoolică liberă (în cazul acidului alginic, acizii oligo- sau poli-D-manuronic sau acizii oligo- sau poli-L-guluronic). Cînd acceptorul glicozil este o monozaharidă, se obţine o dizaharidă, iar o dizaharidă

[86] D. A. I. Goring, Pulp and Paper Mag. Canad., 67, 519 (1966).

conduce respectiv la o trizaharidă. În termeni generali, numărul de unităţi de monozaharide (m) ale acceptorului va creşte cu o unitate, realizîndu-se o polizaharidă cu ($n + 1$) unităţi, pentru o singură treaptă de transglicozilare [79].

Creşterea lanţului are loc prin reacţii de transfer în trepte. Se observă că în acest mecanism de propagare, fiecare moleculă de zahar joacă alternativ rolul de acceptor şi de zaharidă sintetizată. În cazul unor polizaharide, în care putem încadra şi acidul alginic, stadiul de propagare nu începe cu o monozaharidă. Una dintre ipoteze admite existenţa unor acceptori, cu o oarecare lungime a lanţului (oligo- sau polizaharide), cu rol de promotori sau „primeri".

Cu privire la secvenţarea ce se instalează, nu pare de admis ipoteza că unele enzime sînt capabile să recunoască identitatea unităţii penultime la sfîrşitul lanţului acceptor. Dacă în sinteza separată a lanţurilor macromoleculare nu este necesar ca enzimele să acţioneze pe baza efectului penultim, joncţiunea între blocurile de homo- sau heteropolimeri este guvernată neîndoielnic de acest efect [73]. În caz contrar se va constata o frecvenţă mare de blocuri de acid poli-D-manuronic, legate direct la blocuri de acid poli-L-guluronic şi invers. Datele experimentale dovedesc însă că fracţiunea din alginat cu astfel de unităţi este mică.

Enzimele hidrolizante constituie un important factor în stabilirea masei moleculare a produsului de biosinteză. Se acceptă că acţiunea D-enzimelor determină eterogenitatea cu privire la masa moleculară.

Este justificată şi tentativa de a atribui o semnificaţie cinetică probabilităţilor discutate, ca de exemplu: frecvenţele de iniţiere (probabilităţile ca prima unitate — sau unităţi — dintr-un lanţ macromolecular să aibă o identitate particulară), specificităţile primare (mărimea vitezei la care se va accepta un tip anume de unităţi structurale) şi persistenţa frecvenţelor (măsura specificităţii substratului şi, prin urmare, viteza la care enzimele polimeraze vor prefera o adiţie omogenă comparativ cu una eterogenă, A ← A faţă de A ← B).

Extracţia şi izolarea enzimelor din algele marine prezintă numeroase dificultăţi, determinate de coexistenţa compuşilor mucilaginoşi care inhibă acţiunea acestor sisteme biocatalitice, sau cauzează denaturarea lor în timpul proceselor de separare a polizaharidelor valorificabile.

Literatura citează, totuşi, obţinerea din algele brune a unui sistem enzimatic activ, ce conţine hexokinaza, fosfomanomutaza, D-manoza-1-fosfat-guanilil-transferaza, guanosin-difosfat-D-manoza-dehidrogenaza şi acid manuronic-transferaza, participant la biosinteza acidului alginic. Compoziţia chimică şi tipul de legătură între unităţile structurale ale acizilor poliuronici par să fie determinate în special de enzimele de transfer [86].

În algele roşii (sp. *Iridophycus flaccidum*) se identifică o enzimă de tipul oxidazei ce transformă D-glucoza în acidul D-glucuronic, D-galactoza în acidul D-galacturonic şi dizaharidele corespunzătoare în acizii aldobiuronici respectivi [81].

Scanned with OKEN Scanner

În general, ipotezele de biosinteză a polizaharidelor din algele marine sînt argumentate de rezultatele obţinute pe cale radiochimică. Astfel, descrierea biosintezei acidului alginic din algele brune (sp. *Fucus gardneri* Silva-18% acid poliuronic) se bazează pe concluziile lui Tsan Yen Lin şi Hassid [76]. Ei infiltrează în algele brune D-manoză-^{14}C şi regăsesc radioactivitatea în bioxidul de carbon provenit din respiraţie, în acidul alginic şi în fucoidină [76].

Beau şi Hassid dovedesc, prin alimentarea algelor roşii (sp. *Iridophycus flaccidum*) cu $^{14}CO_2$, că procesul de fotosinteză este asemănător celui din plantele terestre. Alături de produşii primari se identifică cantităţi mari de α-glicerol-fosfat şi α-D-galactozil-2-glicerol-fosfat [81].

Rees explică formarea 3,6-anhidro-D-galactozei, plecînd de la observaţia că D-galactoza-6-sulfatul trece la încălzire în 3,6-anhidro-D-galactoză, prin scindarea restului de acid sulfuric. Se argumentează existenţa acestei oze în unele polizaharide, prin incubarea porfiranului extras din specia *Porphyra* (bogat în unităţi de D-galactoză-6-sulfat) cu un extract de alge roşii. Efectul acestui tratament se concretizează în transformarea enzimatică parţială a D-galactozei-6-sulfat în 3,6-anhidro-D-galactoză [84-85]. Pe baza acestor rezultate se presupune că într-o primă fază se sintetizează polizaharidele ce conţin unităţi structurale esterificate şi ulterior cele caracterizate prin prezenţa 3,6-anhidro-D-galactozei. Astfel, λ-carrageenul poate fi considerat ca un produs sintetizat într-un stadiu biogenetic anterior K-carrageenului.

Recent, Lawson şi Rees izolează din alga roşie *Gigartina stellata* o enzimă care măreşte cu aproximativ 14%, conţinutul de 3,6-anhidro-D-galactoză din K-carrageen [84,85].

Stadiul actual al cunoştinţelor privitoare la biosinteza polizaharidelor din alge este foarte redus, ceea ce a determinat ca si schema prezentată să fie doar fragmentar sprijinită pe date experimentale. Informaţii fundamentate în acest domeniu pot fi obţinute prin aplicarea tehnicii cu atomi marcaţi.

3.3. Asupra conformaţiei macromoleculelor unor polizaharide

Problema conformaţiei lanţurilor macromoleculare trebuie tratată statistic şi în cazul polizaharidelor. Se cunoaşte că flexibilitatea catenelor este determinată de mişcarea microbrowniană a segmentelor şi de multitudinea conformaţiilor posibile în starea dată [87].

Monomerii care participă în compoziţia polizaharidelor studiate, adoptă forma piranozică. Din cele opt conformaţii posibile (două „scaun" şi şase „baie") se consideră că unităţile structurale se prezintă în confor-

[87] L. F. Leloir, Biochem. J., 91, 1 (1964).

maţia tip „scaun" (fig. 70) pentru ca grupa cea mai voluminoasă şi numărul maxim de grupe hidroxilice să fie ecuatoriale.

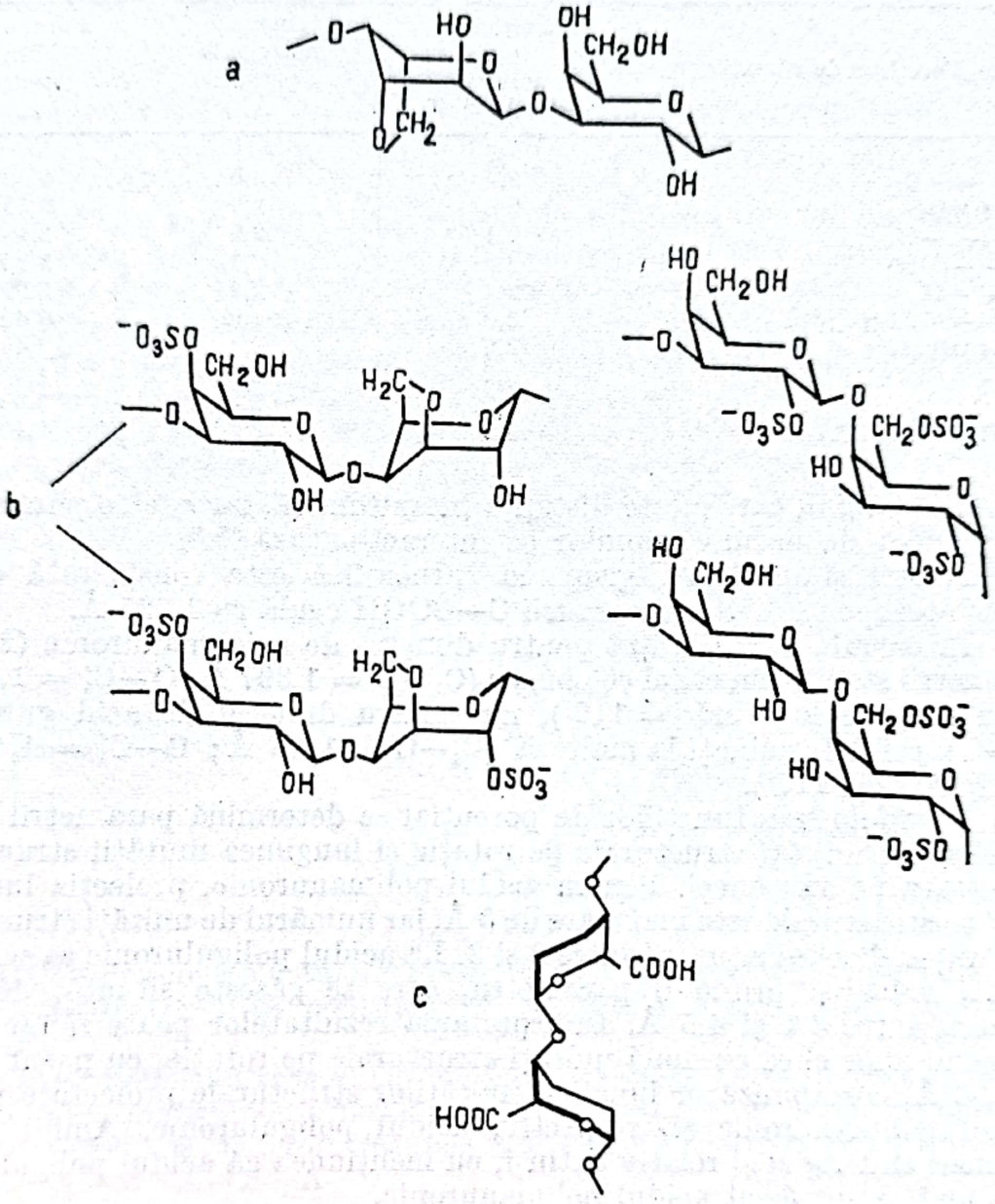


Fig. 70. — Conformaţiile adoptate de unităţile structurale ale polizaharidelor din algele marine.

Conformaţia macromoleculei de acid alginic. În cazul acidului alginic sînt calculate conformaţia posibilă şi parametrii Van der Waals (tabela 39). Energia conformaţională este determinată în condiţii „θ", pentru unghiurile diedrale Φ şi ψ (între $C_1 - O$ şi $O - C_4'$; $-150° < \Phi < 100°$; $100° < \psi < 200°$), utilizînd o funcţie de potenţial Kitaygorodsky, de tipul :

$$W_k = 3{,}5\ (-\ 0{,}04/Z^6 + 8{,}6.10^3\ \exp\{-\ 13Z\}),\ \text{kcal/mol} \qquad (20)$$

Tabela 39

Valorile parametrilor Van der Waals în modelul sferei rigide şi ale potenţialului Kitaygorodsky [88]

Perechea de atomi	Distanţa totală permisă Å	Distanţa marginală permisă Å	Parametrul Kitay-gorodsky, r_0
C— — — —C	3,2	3,0	3,80
C— —(OH)	2,8	2,7	3,55
C— — — —H	2,4	2,2	3,15
C(H)— —(OH)	2,8	2,7	3,33
O(H)— —H	2,4	2,2	3,00
H— — — —H	2,0	1,9	2,60
C— —COO(H)	3,5	3,4	4,45
O(H)— —COO(H)	3,3	3,2	4,21
H— —COO(H)	2,9	2,8	3,85
COO(H)— —COO(H)	3,9	3,8	5,10

unde $Z = r/r_0$, în care r este distanţa interatomică, iar r_0 este parametrul independent de natura atomilor ce interacţionează [88, 89].

Pentru simplificare, gruparea carboxilică este considerată ca un singur atom, cu lungimea legăturii C—COOH egală cu 1,625 Å.

În calcule se utilizează pentru dimerul de acid manuronic (M—M) parametrii stabiliţi în cazul celobiozei (C_1—O = 1,397 Å; O—C_4' = 1,446 Å şi unghiul de legătură = 116°), iar pentru dimerul de acid guluronic (G—G), cei determinaţi la maltoză (C_1—O = 1,43 Å; C—C_4' = 1,446 Å şi unghiul de 117°).

Prin folosirea funcţiilor de potenţial se determină parametrii elicei, numărul de unităţi structurale pe rotaţie şi lungimea unităţii structurale proiectată pe axa elicei. Pentru acidul polimanuronic, proiecţia lungimii unităţii structurale este mai mare de 5 Å, iar numărul de unităţi structurale pe rotaţia elicei se situează între 2 şi 3. La acidul poliguluronic se schimbă numai valoarea primului parametru, care se găseşte situată, de data aceasta, între 4,1 şi 4,5 Å. Interpretarea rezultatelor poate fi făcută în termenii unor elice cu două unităţi structurale pe rotaţie, cu pasul de 5,2 şi 4,36 Å, corespunzător lungimii unităţilor structurale proiectate pentru acidul polimanuronic şi, respectiv, acidul poliguluronic. Ambii homopolimeri sînt rigizi şi relativ extinşi, cu menţiunea că acidul poliguluronic este mai extins decît acidul polimanuronic.

Dar conformaţia statistică a copolimerului — acid alginic — trebuie privită pe baza datelor cunoscute de structură.

Aşa cum s-a arătat, alginatul reprezintă un copolimer al acizilor β-D-manuronic şi α-L-guluronic cu legături 1,4-glicozidice, în care blocurile de homopolimeri sînt unite prin blocuri formate în principal dintr-un copolimer [59,61,66]. O astfel de structură a blocurilor nu este posibilă decît

[88] I. Mureşan, *Chimia macromoleculelor*, Edit. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1967, p. 160.

[89] S. G. Whittington, Biopolymers, **10**, 1481 (1971).

considerînd statistica de ordinul II Markov, unde probabilitatea de adiţie a unei unităţi particulare de monomer depinde de adiţia ultimilor doi monomeri ai lanţului în creştere [67, 72, 73].

Un progres important în calculul conformaţiei acidului alginic se realizează odată cu stabilirea valorilor energiei conformaţionale pentru „acid manuronic-acid guluronic" (M $1 \overset{\beta}{\leftarrow} 4$ G) şi „acid guluronic-acid manuronic" (G $1 \overset{\alpha}{\leftarrow} 4$ M), pe baza datelor obţinute în cazul dimerilor [89, 90]. În acest sens, se ajunge la concluzia că, copolimerul alternant este mai puţin extins şi mai puţin rigid decît homopolimerii respectivi.

Conformaţia favorabilă energetic, demonstrată pe modele, este C1 pentru unităţile structurale ale acidului polimanuronic şi 1C pentru cele ale acidului poliguluronic [91].

Modelul spaţial al macromoleculei de acid alginic, reprezentat pentru prima dată sub această formă, comparativ cu cel al celulozei (fig. 71), posedă o configuraţie sindiotactică în raport cu grupele carboxilice[92].

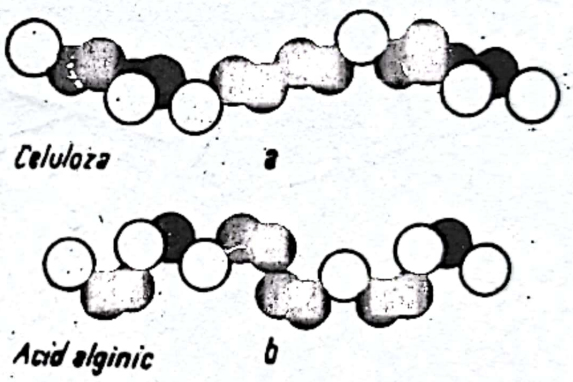


Fig. 71. — Modelul spaţial al macromoleculei de acid alginic [92].

Deşi se cunoaşte astăzi, că acest model se referă la acidul poliguluronic, reprezentarea sa continuă să rămînă o demonstraţie spaţială sugestivă.

Conformaţia macromoleculelor de carrageen şi agar. În cazul acestor polizaharide, analiza conformaţională se bazează pe un model simplificat care consideră că macromoleculele au structură alternantă de tipul ...—B—A—B—A—B—A—....

Studiul referitor la carrageen admite că B reprezintă unitatea de D-galactoză-4-sulfat şi A cea de 3,6-anhidro-D-galactoză sau D-galactoză-2-sulfat [93]. Dar, aşa cum s-a arătat, fracţiunile carrageenului au o structură mult mai complexă, determinată de existenţa D-galactozei-6-sulfat şi D-galactozei-2,6-disulfat (A*), care substituie 3,6-anhidro-D-galactoza. În acest caz, polizaharida reală reprezintă un hibrid între tipul ... — B — A — B — A — B — ... (structură alternantă) şi

[90] S. G. Whittington, Biopolymers, 10, 1617 (1971).
[91] E. D. T. Atkins, W. Mackie, E. F. Smolko, Nature, 225, 626 (1970).
[92] H. M. Ulrich, Melliand Textilberichte, 42, 81 (1961).

...—B—A—B—A*—B—A—... (structura λ-carrageenului)[43], în care acidul sulfuric esterifică preferențial grupa hidroxilică din poziția C_4, comparativ cu cea din poziția C_2. În această ordine de idei se presupune că:

— indiferent de gruparea hidroxilică esterificată, conformația fracțiunii λ-carrageen rămîne aceeași. Această ipoteză este verificată pe modele moleculare în care catena rigidă nu este afectată de poziția grupelor esterice;

— conformația celorlalte fracțiuni ale carrageenului nu este influențată fundamental de distribuția diferită a grupelor esterice.

De la un copolimer cu secvențe de tipul...—B—A—B—A*—B—A—... se poate obține o conformație derivată prin înlocuirea unui segment —B—A*—B— (din λ-carrageen) cu —B—A—B— (din K-carrageen). Conformațiile acestor trimeri sînt determinate de unghiurile de rotație ale oxigenului din legătura glicozidică (Φ și ψ)[93].

În modelele moleculare construite pentru fiecare din aceste trizaharide (B—A—B și B—A*—B), se urmăresc într-un segment al elicei, orientările unităților reducătoare (B) care îmbracă formele *a* și *b* (fig. 72).

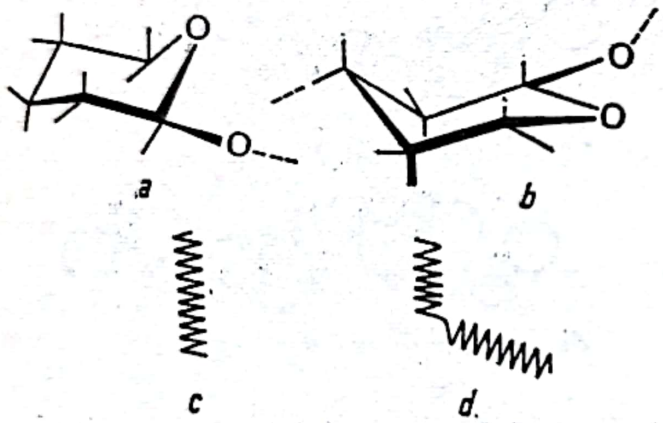


Fig. 72. — *a* și *b* — Reprezentarea unității structurale (A*)[20]; *c* — elice ordonată; *d* — elice cu defecte.

Prin urmare, înlocuirea unei unități A din elice cu A*, modifică orientarea unității B în maniera reprezentată (fig. 72*b*). În acest caz, forma *b* se deplasează în afara planului cu cîțiva Ångstromi, comparativ cu forma *a* care rămîne în plan.

Modificarea direcției catenei și conformația preferențială pot fi descrise mai exact printr-o elice ordonată (fig. 72*c*) decît printr-una cu defecte (fig. 72*d*).

Pe baza datelor röntgenografice obținute pentru fracțiunile carrageenului se consideră că lanțurile macromoleculare formează elice duble (fig. 73). Pe fiecare spiră se găsesc trei resturi dizaharidice, cu perioada de identitate de 26 Å[93].

Experimental se demonstrează că existența unităților esterificate de tip A* în locul celor de A, influențează capacitatea de gelificare, determinată de prezența elicelor duble [94].

---

[93] D. A. Rees, I. W. Steele, F. B. Williamson, J. Polym. Sci. Part. C., nr. 28,261 (1969).

[94] N. S. Anderson, J. W. Campbele, M. M. Harding, D. A. Rees, J. W. B. Samuel, J. Mol. Biol., 45, 85 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Modele asemănătoare se imaginează și pentru alte polizaharide esterificate cu acid sulfuric. În cazul agarului, studiile actuale se limitează numai la agaroză. Pentru această fracțiune a polizaharidei, se admite

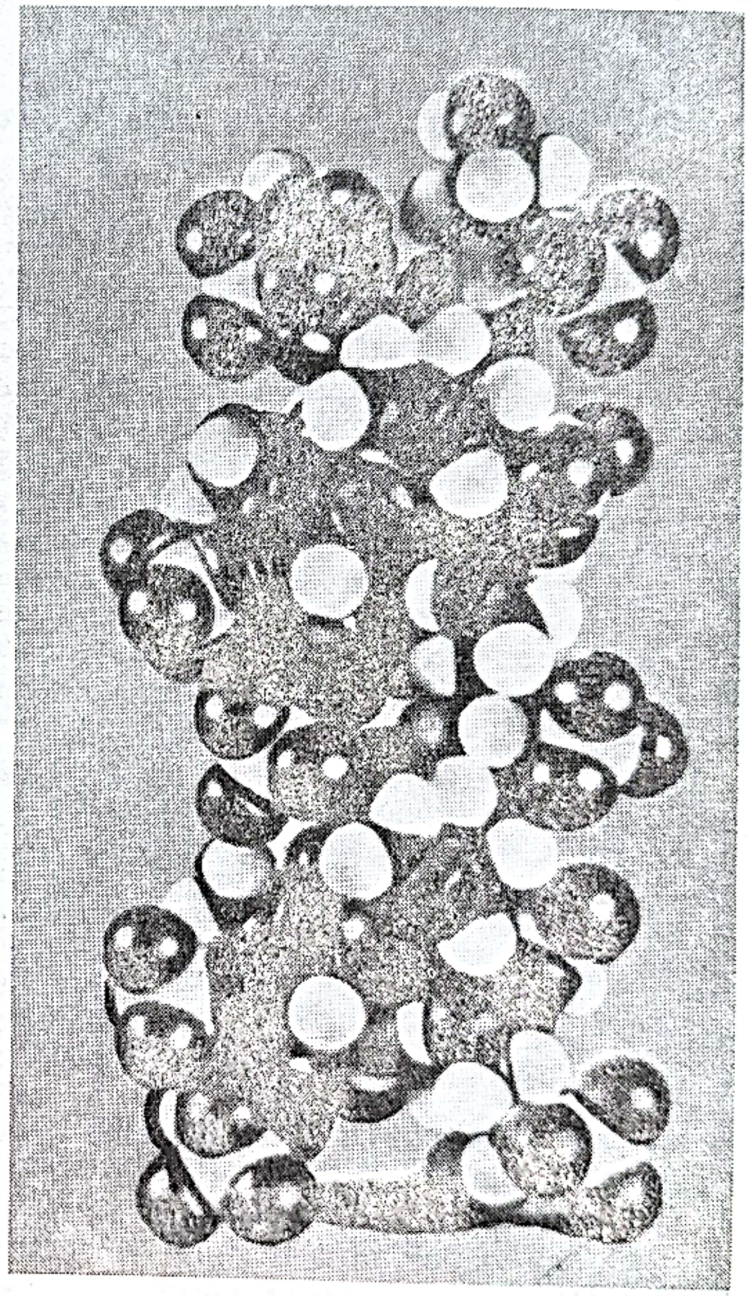


Fig. 73. — Modelul spațial al elicei duble din K-carrageen [95].

posibilitatea formării unor elice duble caracterizate printr-o perioadă de identitate mai mare de 6 Å și prezența a trei resturi dizaharidice pe spiră [93].

Studiul conformației polizaharidelor are o însemnătate deosebită deoarece contribuie la elucidarea unor probleme legate de corelația

[95] N. S. Anderson, T. C. S. Dolan, A. Penman, D. A. Rees, J. Chem. Soc. (C), 602(1968).

Scanned with OKEN Scanner

„structură-proprietăţi". De exemplu, această dependenţă se reflectă în relaţia „conformaţie-funcţie biologică" şi explică capacitatea polizaharidelor de a interacţiona cooperativ, printr-o trecere de la o stare conformaţională la alta [96].

3.4. Aspecte ale structurii supramoleculare

Dacă pînă la acest punct, macromolecula de polizaharidă este tratată ca o entitate izolată, ea trebuie privită acum în contextul arhitectural al edificiului supramolecular.

Structura supramoleculară este considerată ca o consecinţă a dispoziţiei reciproce a catenelor, a interacţiunilor intra- şi intermoleculare, a configuraţiei, a conformaţiei şi orientărilor reciproce a catenelor, reflectată în existenţa agregatelor arhitectonice structurale ale polizaharidelor.

Pentru o înţelegere corectă a acestei probleme, este necesară corelarea datelor, relativ puţine, de care dispune literatura, cu informaţiile şi rezultatele analizate la structura moleculară a poliozelor.

Concepţiile asupra structurii supramoleculare au înregistrat un oarecare succes odată cu definirea structurii chimice a polizaharidelor şi cu aplicarea metodelor moderne de cercetare.

Cu toate acestea, studiul polizaharidelor din algele marine se limitează la cîteva rezultate obţinute pentru alginaţi.

Astfel, în 1945 se stabileşte, prin tehnica difracţiei cu raze X, perioadicitatea axială a acidului alginic (considerat în etapa respectivă ca acid polimanuronic) ca fiind egală cu 8,72 Å[97]. Frey şi Preston găsesc însă că datele obţinute anterior se referă de fapt la acidul poliguluronic. Prin intermediul metodei röntgenografice, aplicată la diferite alge brune, autorii ajung la cîteva concluzii importante [98]:

— în celula vie, acidul alginic se găseşte ca sare, cu unul sau mai mulţi cationi (calciu, predominant), sub formă cristalină;

— acidul alginic, de diferite compoziţii chimice, determină reprezentări röntgenografice caracteristice;

— se dovedeşte coexistenţa acizilor poliguluronic şi polimanuronic în compoziţia acidului alginic şi se corelează prezenţa homopolimerilor cu datele röntgenografice obţinute;

— lanţurile macromoleculare de alginat se prezintă sub formă elicoidală.

Deşi autorii evidenţiază aceste constatări valoroase, ei nu reuşesc să demonstreze dacă acidul alginic reprezintă un copolimer sau o mixtură fizică a celor doi homopolimeri naturali.

---

[96] D. A. Rees, Biochem. J., 126, 257 (1971).
[97] W. T. Astbury, Nature, **155**, 667 (1945).
[98] E. Frey, R. D. Preston, Nature, **196**, 130 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Un progres în structura cristalină a acidului alginic se înregistrează abia în anul 1970, prin studiile efectuate cu raze X, pe probe orientate, cu un conţinut predominant în unul din comonomeri. În acest mod se reuşeşte să se calculeze unele date preliminare de structură [90].

Celulele elementare ale acizilor polimanuronic şi poliguluronic, încadrate în sistemul ortorombic, sînt caracterizate prin parametrii indicaţi în tabela 40 şi conţin cîte două segmente de lanţ, cu două unităţi structurale ale căror grupe de simetrie sînt probabil $P2_12_12_1$.

Tabela 40

Dimensiunile celulelor elementare [90]

Axa	Acid polimanuronic	Acid poliguluronic
a	7,58 Å	8,6 Å
b	10,35 Å	8,72 Å
c	8,58 Å	10,74 Å

Acidul polimanuronic se caracterizează printr-o perioadă de identitate de 10,35 Å, similară cu cea stabilită pentru alte tipuri de polizaharide constituite din hexoze legate 1-4-β-glicozidic (celuloză, manan). În modelele acestor substanţe, perioada de 10,35 Å poate fi obţinută prin imaginarea unor lanţuri în care unităţile de monomeri sînt în conformaţia favorabilă energetic C1 cu menţinerea simultană a legăturilor intramoleculare de hidrogen între $-O_3H$ şi atomul de oxigen din acidul unităţii învecinate (distanţa $O_3-\!-\!-\!-\!-O_5$ este de 2,7 pînă la 2,8 Å). Un astfel de lanţ va conţine unităţile structurale legate diecuatorial (1 *e*, 4 *e*). Aceste consideraţii stau la baza modelului construit pentru acidul polimanuronic.

Acidul poliguluronic posedă o perioadă de identitate egală cu 8,72 Å, ce poate fi realizată în modelele moleculare prin unităţi de acid L-guluronic legate 1-4, cu configuraţia α în conformaţia 1C. Unităţile structurale sînt legate diaxial (1*a*, 4*a*). Cînd monomerul este dispus în acest mod, apar cîteva posibilităţi de formare a legăturilor de hidrogen intramoleculare, între —OH ecuatorial al atomului C_2 ($-O_2H$) şi atomul de oxigen din grupa carboxilică a unităţii adiacente din lanţ.

Modul de aranjare a catenelor de acid poliguluronic şi acid polimanuronic în celulele elementare, natura şi mărimea legăturilor intermoleculare nu sînt încă elucidate.

Conformaţia macromoleculelor de acid alginic sau alginat se adaptează sub influenţa interacţiunilor ce apar între segmentele catenare învecinate sau între elementele repartizate periodic de-a lungul macromoleculei. Posibilitatea instalării legăturilor de hidrogen (OH—OH;

COOH—OH şi COOH—COOH) este ceva mai mare la alginat decît la carboximetilceluloză. Prin analiza spectrală UV se dovedeşte că cea mai puternică legătură este cea existentă între grupele COOH—OH [99].

În general, datele röntgenografice atestă structura cristalină a acidului alginic, cu marile sale posibilităţi de formare a punţilor de hidrogen la intervale precise. Aceste legături stabilite, în special între —OH vicinali ca şi între grupele carboxilice, constituie o explicaţie a reactivităţii scăzute a acidului alginic, dovedită indirect experimental de Schweiger prin acetilarea produsului şi, în consecinţă, prin distrugerea acestor punţi [100].

Determinarea structurii exacte a acidului alginic şi alginaţilor necesită un număr mare de investigaţii ale căror rezultate vor fi de un real folos în înţelegerea proprietăţilor fizice şi biologice ale acestui biopolimer.

Microscopia electronică a adus, pînă în prezent, noi date privind suprastructura microfibrilară a acidului alginic şi alginaţilor. Probele de alginat de sodiu (izolate din sp. *L. hyperborea*), utilizate în acest studiu, sînt caracterizate printr-un conţinut predominant în unul din comonomeri (M/G = 0,27 şi 10,70)[101].

Pe calea microscopiei electronice, se evidenţiază că poliguluronatul de sodiu reprezintă un ansamblu de microfibrile, cilindro-elicoidale, cu un diametru de 22 Å. Ele manifestă o tendinţă de aglomerare şi constituie macrofibrilele, ale căror diametre ajung pînă la 45 Å (fig. 74*a*). Poliguluronatul de sodiu, examinat după evaporarea şi uscarea soluţiei, se prezintă sub forma unor granule, de aproximativ 500 Å. Aceste aglomerări sînt determinate de prezenţa grupelor carboxilice pe catenele macromoleculare, care conferă compusului proprietăţi de polielectrolit. În acest caz, disocierea grupelor carboxilice determină o extensie a structurii elicei, datorită repulsiei coulombiene. Agregarea microfibrilelor, observată la poliguluronatul de sodiu, este atribuită instabilităţii sale stereochimice şi gradului de răsucire mai mic al elicei, care dispune în acest mod de mai mulţi ioni carboxilici accesibili metalelor (de ex. calciu, stronţiu)[101] şi înscrie valori de aproximativ 45 Å.

Este interesant de remarcat că acidul alginic posedă microfibrile asemănătoare celor găsite la celuloză [102], dispuse într-un aranjament complicat, elicoidal.

Agarul şi carrageenul nu sînt investigate din punctul de vedere al structurii supramoleculare. Singurele informaţii de care dispune literatura, privesc formarea elicelor duble odată cu scăderea temperaturii

---

[99] H. Sobue, Y. T. Tabata, Kôgyô, Kagaku Zasshi, **59**, 983 (1956).
[100] R. G. Schweiger, J. Org. Chem., **27**, 1786 (1962).
[101] S. Inoues, Y. Tanaka, S. C. Skoryna, T. Wenty, Sixth annual EMSA Meeting.
[102] J. S. R. Manley, S. Inoue, J. Polym. Sci., B. **3**, 691 (1965).

Scanned with OKEN Scanner

a

b

Fig. 74. — Aspectul microscopic al sării de sodiu a acidului poliguluronic (*a*) și al sării de sodiu a acidului polimanuronic (*b*)[101].

Scanned with OKEN Scanner

de la 70 la 40°C. Sub această limită inferioară, gelurile realizate capătă structuri caracteristice [103].

Polizaharidele din algele marine se aseamănă cu alţi biopolimeri în ceea ce priveşte organizarea arhitecturii supramoleculare. Interacţiunile catenelor de natură chimică similară sau diferită, conduc la structuri primare, secundare, terţiare şi cuaternare, cu rol important în funcţiile biologice ale poliozelor [95].

Studiile privind definirea completă şi exactă a structurii polizaharidelor din alge, continuă să polarizeze atenţia cercetătorilor, care caută să explice proprietăţile interesante şi valoroase pe care le posedă aceşti compuşi macromoleculari.

[103] A. B. Evtuşenko, G. V. Varfalo, Visokomol. Soed., 1867 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 4

POSIBILITĂŢI DE MODIFICARE CHIMICĂ, APLICATE LA UNELE POLIZAHARIDE DE TIPUL ACIDULUI ALGINIC

Modificarea chimică a polizaharidelor din algele marine urmăreşte, în special, obţinerea acelor derivaţi care prin proprietăţile dobîndite pot să diversifice posibilităţile de aplicabilitate practică.

Se cunoaşte că reactivitatea acestor polioze faţă de compuşii organici şi anorganici este condiţionată de accesibilitatea reactantului la grupele funcţionale. De aceea, şi în realizarea reacţiilor chimice pe polimer, trebuie considerată reactivitatea acestor grupe funcţionale alături de interacţiunile intra- şi intermoleculare ce determină gradul de cristalinitate, orientare, solubilitate şi compatibilitate. Aceşti factori hotărăsc, în esenţă, sistemul fazic al reacţiei, desfăşurarea parţială sau integrală a procesului, precum şi proprietăţile finale ale derivaţilor realizaţi [1].

În cazul polizaharidelor de tipul agarului sau carrageenului, reacţiile de modificare chimică se limitează doar la cele aplicate în vederea elucidării structurii lor, fără a se semnala realizarea unor produse de importanţă practică.

Dimpotrivă, derivaţii acidului alginic deschid un larg domeniu de investigaţii. Unii dintre ei, cu proprietăţi particulare, depăşesc stadiul de laborator şi pătrund în sfera de valorificare industrială.

4.1. Reactivitatea şi reacţiile acidului alginic

Un prim aspect în discuţia posibilităţilor de reacţie ale unei polizaharide de acest tip, îl constituie prezenţa în fiecare unitate structurală a două grupe hidroxilice şi a unei grupări carboxilice. Cele două grupe hidroxilice vicinale, secundare, sînt mai puţin reactive decît în cazul celulozei sau amidonului. Acest fapt poate fi atribuit efectului de ecranare a grupelor hidroxilice de către anionul carboxil, la atacul nucleofil al unui reactant. De asemenea, cele două grupe sînt angajate în formarea punţilor de hidrogen.

Este de aşteptat ca ambele tipuri de grupe funcţionale să determine şi două direcţii distincte de transformare : (1) reacţii de schimb ionic sau

---

[1] N. G. Gaylord, J. Polym. Sci., 24, 1 (1968).

reacţii de substituţie la gruparea carboxilică şi (2) reacţii de adiţie şi substituţie, care vor conduce la obţinerea derivaţilor anorganici şi organici.

Participarea concomitentă a grupelor hidroxilice alături de cele carboxilice în unele reacţii, impune, în majoritatea cazurilor, selecţionarea unor metode particulare în vederea realizării unui anumit produs urmărit în sinteză.

În această ordine de idei, trebuie subliniat un alt aspect legat de implicaţiile structurii supramoleculare în reactivitatea acidului alginic. Agentul de reacţie poate pătrunde în polimerul preumflat, atît între microfibrile, cît şi în zonele amorfe. Deşi în aceste condiţii reacţia devine posibilă, se poate prevedea caracterul ei eterogen cu privire la compoziţia produsului rezultat. Distrugerea legăturilor de hidrogen, care conferă acidului alginic această inerţie chimică aparentă, poate fi realizată prin reacţii de transformare pe polimer (ex. acetilare).

4.2. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii ale grupelor hidroxilice

Tentativele numeroase de obţinere a unor derivaţi de acid alginic prin intermediul grupelor hidroxilice au adus puţine rezolvări practice datorită coexistenţei carboxililor în macromoleculă, ce determină o selectivitate limitată şi o instabilitate a compusului realizat.

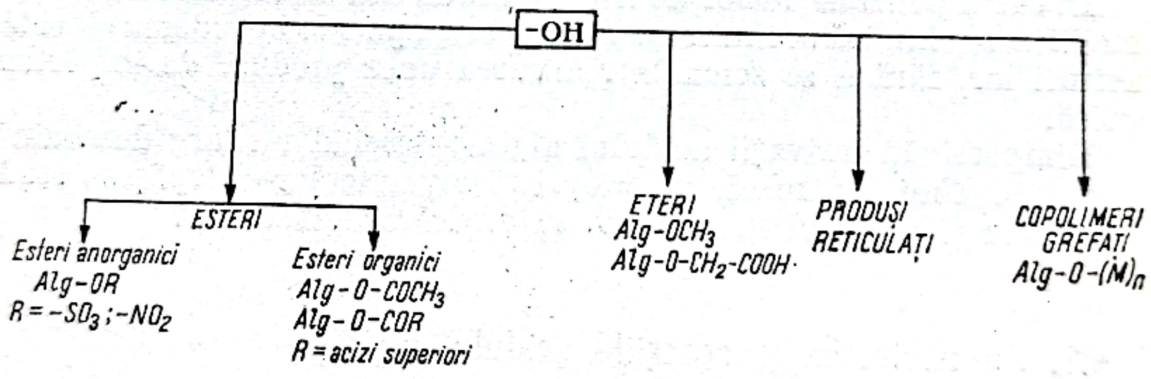


Fig. 75. — Schema de reacţie a grupelor hidroxilice din alginaţi şi direcţiile de realizare ale unor derivaţi.

Posibilităţile de reacţie ale grupelor hidroxilice şi direcţiile de realizare ale unor alginaţi modificaţi pe această cale sînt prezentate în figura 75.

4.2.1. Esterificarea grupelor hidroxilice

Teoretic, cele două grupe hidroxilice ale unităţilor structurale sînt capabile de esterificare. Practic este destul de dificil de a conduce acest tip de sinteză, în afara unor degradări severe ale produsului. Totuşi, în condiţii convenabile de preumflare a acidului alginic, se pot realiza cîţiva

esteri anorganici şi organici. Obţinerea unor compuşi stabili care să extindă sfera de utilizări a alginaţilor constituie o problemă importantă şi încă nerezolvată pentru acest tip de reacţie.

4.2.1.1. Esteri anorganici

Sulfatul de acid alginic. Din polizaharida tratată cu acid sulfuric se realizează sulfatul de acid alginic, un ester cu proprietăţi anticoagulante[2].

Nitratul de acid alginic. Sub denumirea de „nitroalginat" (N = 7,5%) este cunoscut un produs parţial solubil în acetonă, cu proprietăţi peliculogene, utilizat pentru producerea de filme fotosensibile [3].

4.2.1.2. Esteri organici

Acetilalginatul. Acest produs se realizează prin tratarea acidului alginic cu cetene sau anhidridă acetică în următoarele variante :

— acetilarea acidului alginic prin intermediul cetenelor în mediu anhidru (în prezenţă de piridină), la temperatura obişnuită (o grupă acetil pentru fiecare unitate structurală)[4];

— acetilarea cu anhidridă acetică în faza gazoasă sau dizolvată în soluţie de acetonă (87%) şi clorură de zinc (1,1%). Acetilalginatul obţinut se caracterizează prin proprietăţi peliculogene [5];

— acetilarea acidului alginic (umiditate 10—20%) cu anhidridă acetică în prezenţă de acid percloric (catalizator) [6]. Metoda evită degradările şi conduce la obţinerea unui grad de substituţie de 1,85. Realizarea diacetilalginatului, condiţionată de temperaturi mai ridicate, se caracterizează printr-o destrucţie avansată [7,8];

— acetilarea cu vapori de anhidridă acetică, a unui alginat imersat în soluţie de acid sulfuric (10%), conduce la sinteza diacetilalginatului [9]. Produsul obţinut, solubil în acetonă (80%), se descompune în prezenţa vaporilor de amoniac, cu o scădere pronunţată a gradului de acetilare [9].

Palmitatul de alginat. Utilizarea metodei Schotten-Bauman modificată permite esterificarea acidului alginic cu un acid gras (de ex. acidul palmitic)[10].

---

[2] I. Kuboda, Nippon Suisan. Gapk., **16**, 31 (1950).

[3] Z. A. Rogovin, N. N. Şorîghina, *Chimia celulozei şi a substanţelor însoţitoare*, trad. din limba rusă, Edit. tehnică, Bucureşti, 1958, p. 610.

[4] A. Wassermann, Nature, **158**, 271 (1946).

[5] M. Okazaki, Brevet Jap., 6 914 213 (1969).

[6] R. G. Schweiger, J. Org. Chem., **27**, 1786, 1789 (1962).

[7] * * * Brevet Anglia 573 591 (1945), Brevet S.U.A. 2 403 707 (1946).

[8] F. Smith, A. M. Stephen, Tetrahedron Letters, **7**, 17 (1960).

[9] T. Takahashi, K. Kimoto, Y. Takamo, Kogyo Kagaku Zasshi, **54**, 536 (1951).

[10] Y. Abe, T. Ihra, Nippon Suisan. Gapk., **18**, 47 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

4.2.2. Eterificarea grupelor hidroxilice

Eterificarea grupelor hidroxilice se efectuează cu mari dificultăţi datorită lipsei de selecţie a grupelor funcţionale coexistente în reacţie. Din aceste motive, numai aplicarea unor condiţii particulare permite obţinerea unor derivaţi de acid alginic ce nu au intrat deocamdată în sfera utilizărilor curente.

Metilalginatul. Prin tratarea acidului alginic cu diazometan, se obţine alături de esterul metilic, eterul metilic al acidului alginic [11] (OCH_3 = 10—25%).

Carboximetilalginatul. Acest derivat rezultă prin acţiunea acidului monocloracetic asupra alginatului [12] sau a acidului alginic reticulat cu aldehidă formică, în soluţie de hidroxid de sodiu (50%)[13]. Produsul de reacţie se caracterizează printr-o capacitate mare de schimb ionic (7,2 mech/g).

4.3. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii ale grupelor carboxilice

Sărurile acidului alginic se sintetizează printr-o reacţie simplă de schimb ionic. Mult mai dificile sînt însă metodele de obţinere a derivaţilor organici. Pentru realizarea lor se utilizează polizaharida metilată sau acetilată în prealabil, în vederea activării şi blocării grupelor hidroxilice.

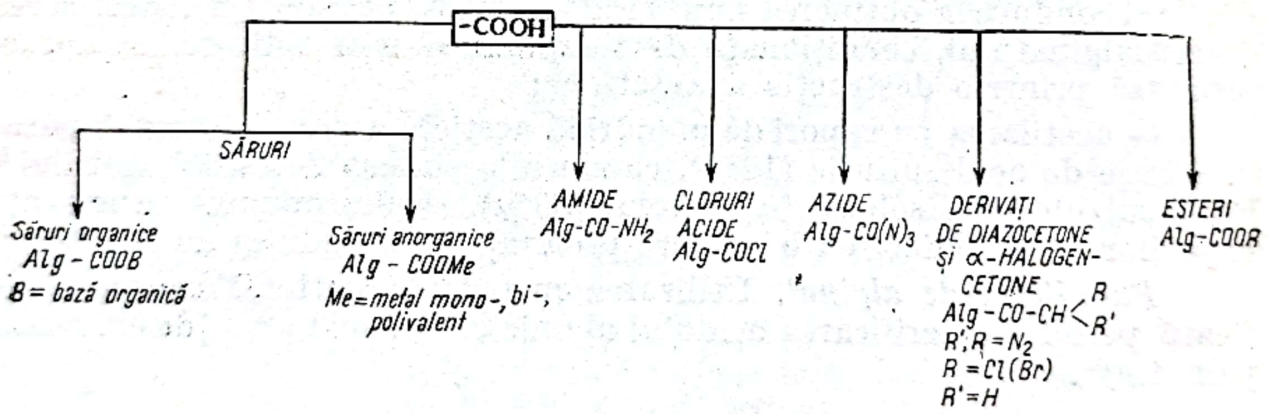


Fig. 76. — Schema de reacţie a grupelor carboxilice din alginaţi şi direcţiile de realizare ale unor derivaţi.

Prezenţa grupelor carboxilice oferă noi direcţii de sinteză a unor derivaţi ai acidului alginic, de importanţă teoretică şi aplicativă (fig. 76).

---

[11] L. S. Galbraikh, V. A. Derevitskaia, Z. A. Rogovin, Visokomol. Soed., **3**, 1561 (1961).

[12] T. Yamabe, Y. Tanaka, M. Seno, Kobunshi Kagaku, **17**, 615 (1960).

[13] R. H. McDowell, *Properties of Alginates*, Lithofax, LTD, London, 1963, p. 13, 33.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1. Săruri ale acidului alginic cu bazele organice

Funcţie de condiţiile de reacţie, se obţin o serie de săruri organice ale acidului alginic. Deşi polizaharida reacţionează uşor cu aminele alifatice, în multe cazuri este necesară utilizarea unor tratamente particulare.

Sărurile acidului alginic cu hidroxilamina şi trietanolamina sînt solubile în apă. Ele tolerează în amestec solvenţii organici miscibili.

Alginatul de trietanolamină. Cel mai important derivat este alginatul de trietanolamină, ce se prezintă sub formă de pulbere de culoare albă-brună (umiditate 18%), cu diferite grade de solubilitate în apă sau alcool şi mixturi de solvenţi polari, organici. Produsul se utilizează în special la obţinerea unor filme flexibile [13].

4.3.2. Săruri anorganice ale acidului alginic

Cea mai importantă proprietate chimică a acidului alginic este capacitatea sa de a forma săruri solubile (ioni monovalenţi, excepţie Ag) sau insolubile (ioni bivalenţi, excepţie Mg) în apă.

Reacţia de formare a sărurilor se bazează pe schimbul între grupele carboxilice ionizate şi ionii unui metal în soluţie.

Descreşterea pH-ului unei suspensii de acid alginic în apă, prin adăugarea sării unui metal, poate fi considerată ca o măsură a afinităţii ionilor metalici pentru polizaharidă, înscrisă în ordinea [14]:

— Ag > Tl, Cs > K > Na > Li
— Pb > Ba > Sr > Cu, Cd > Ca > Be, Zn, Co, Ni > Mn, Mg
— In > Ce > Cr

Se consideră ca factori hotărîtori în formarea sărurilor, valenţa bazei şi influenţa grupei hidroxilice. Dacă pentru metalele monovalente, problema se reduce la crearea unei legături simple ionice între alginat şi cation, pentru metalele polivalente se presupune formarea unor legături de tip coordinativ (ex. Ca, Ba, Sr, Co, Ni, Zn), mai frecvent intermoleculare, în acord cu structura propusă de Schweiger [15,16].

Studiile efectuate de Kasahara stabilesc drept concentraţie limită de formare a legăturilor intermoleculare, cantitatea de 0,02 moli% calciu. Peste această limită se consideră instalarea predominantă a legăturilor intramoleculare [17].

Stabilitatea complecşilor formaţi depinde de natura ionului metalului bivalent şi descreşte în următoarea ordine [16]:

$$Ba^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Sr^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+}$$

---

[14] D. Cozzi, P. G. Desideri, L. Lepri, J. of Chromatog., **40**, 130 (1969).
[15] R. G. Schweiger, J. Org. Chem., **27**, 1786, 1789 (1962).
[16] R. G. Schweiger, G. Richard, Kolloid Z., **196**, 47 (1964).
[17] T. Kasahara, Kogyo Kagaku Zasshi, **61**, 1282 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

Ionii tri- şi tetravalenţi vor lega respectiv trei sau patru grupe carboxilice, cu participarea mai multor macromolecule [14].

Sărurile metalelor monovalente. Alginaţii metalelor alcaline sînt solubili în apă, conducînd la soluţii ale căror proprietăţi coloidale determină marea lor valoare de utilizare (în special alginatul de sodiu)[18].

Sărurile metalelor bi- şi polivalente. Alginaţii metalici insolubili se obţin prin reacţia de schimb între un alginat alcalin solubil şi o sare solubilă a metalului ales. Aceşti alginaţi metalici se realizează sub formă solidă printr-o tehnică specială, ca pudre sau blocuri voluminoase, de mare rezistenţă, neinflamabile şi cu proprietăţi izolante.

Cu excepţia alginatului de calciu, alginaţii metalelor sînt solubili în amoniac, din care prin evaporarea soluţiei, pot reface sarea iniţială.

Derivaţii anorganici se prezintă sub formă de pulberi, cu diferite grade de polimerizare. Cîteva caracteristici ale sărurilor anorganice sînt reţinute în tabela 41.

Tabela 41

Cîteva caracteristici ale unor derivaţi anorganici ai acidului alginic

Compus	Se prezintă sub formă de:	Stabilitatea, limită de pH	Umiditatea[a] %	Solvent caracteristic
Alginat de sodiu	Pulbere sau granule, alb-gălbui	5—7 sau (8,5)	19—21 10—15	Apă, la rece
Alginat de amoniu	Pulbere fină, alb-gălbui	5—7	19—21	,,
Alginat de potasiu	,,	6,5—7,5	19—21	,,
Alginat de argint	Pulbere ce se închide la culoare sub acţiunea luminii	—	—	Amoniac
Alginat de magneziu	Pulbere albă	—	—	Apă rece, la rece
Alginat de calciu	Pulbere alb-gălbui	5—7	19—21 10—15	Soluţie de carbonat de sodiu sau metafosfat de sodiu (calgon)

a) Umiditatea stabilită pentru 4 ore la 110° C.

[18] V. I. Popa, Cr. I. Simionescu, Cell. Chem. Techn., sub tipar.

4.3.3. Amide

Transformarea grupei carboxilice în grupă amidică şi formarea amidei acidului alginic are loc în condiţii severe (în amoniac lichid la −50 — −60°; presiune; timp de 1—24 ore), prin intermediul esterului metilic al acidului alginic (−OCH_3 = 75—90%; −OCH_3 (eteric) = = 10—25%); (N) = 71,3—87,8%.

Hidrazida acidului alginic se sintetizează din esterul metilic al polizaharidei (γ = 80—128), în prezenţa hidrazinei, la 20—100°C (timp de 0,5—24 ore) [19,20]. Gradul de substituţie obţinut variază între 12,3—47,3. Introducerea grupelor amidice se desfăşoară după următoarea reacţie:

$$\begin{aligned} &Alg{-}COOH + 2CH_2N_2 \longrightarrow Alg{-}COOCH_3 + N_2 \\ &Alg{-}COOCH_3 + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow Alg{-}CONH{-}NH_2 + CH_3OH \end{aligned} \qquad (21)$$

Din clorura acidă a acidului alginic şi acidul ε-aminocapronic se realizează amide N-substituite de tipul $Alg{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}COOCH_3$ [20].

4.3.4. Cloruri acide

Clorurile acide ale polizaharidei pot fi sintetizate numai prin folosirea unui produs acetilat (31,7%) [21,22]. Aplicarea procedeului „clorură de tionil-piridină" nu conduce decît la formarea unor anhidride [21].

4.3.5. Azide

Prin utilizarea hidrazidei acidului alginic s-a preparat azida acidului alginic după reacţia [19]:

$$\begin{aligned} &Alg{-}CONH{-}NH_2 + HNO_2 \longrightarrow Alg{-}CO{-}N_3 \longrightarrow \\ &\longrightarrow [R{-}CO{-}NH{-}N{=}N{-}OH] \\ &[R{-}CO{-}NH{-}N{=}N{-}OH] \longrightarrow R{-}CO{-}N{=}N{=}N \end{aligned} \qquad (22)$$

4.3.6. Derivaţi de diazocetone şi α-halogencetone

Din acidul alginic acetilat (31,7%) şi transformat în clorură acidă (10%, clor) se realizează amide N-substituite, cu glicina sau β-alanina (conţinut în azot 2,7%, respectiv 1,3%) şi derivaţi de diazocetone şi

[19] F. Micheel, H. Rudolph, Makromol. Chem., 49, 39 (1961).
[20] Z. A. Rogovin, J. Polymer Sci., 53, 117 (1961).
[21] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Al 39-lea Congres Internaţional de Chimie Industrială, Bucureşti, 4, 153 (1970).
[22] W. Zbigniew, Rocz. Chem., 43, 1615, 1619 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

α-halogencetone de tipul acetil—Alg—CO—$\overset{R}{\underset{R'}{CH}}$,

în care : R′, R = N_2; R = Cl, R′ = H; R = Br, R′ = H.

4.3.7. Esterificarea grupelor carboxilice

Reacţia de esterificare a grupelor carboxilice este realizată cu destule dificultăţi, prin aplicarea unor procedee speciale. În condiţiile metodelor clasice folosite la celuloză (ex. „clorură acidă-piridină"), literatura semnalează numai formarea anhidridelor [11,21].

În fază de laborator se sintetizează esterul metilic al acidului alginic [11], iar în industrie esterul cunoscut sub denumirea de alginat de propilenglicol [23].

Metilalginatul. Esterul metilic al acidului alginic se obţine prin metilarea polizaharidei cu diazometan în mediu de eter etilic. În aceste condiţii se realizează de fapt, un produs eterogen cu un conţinut predominant în ester (—OCH_3 = 75—90%) alături de un procent destul de ridicat de eter metilic al acidului alginic (—OCH_3 < 25%), ceea ce subliniază dificultăţile şi selectivitatea limitată a metodei [11,24].

Propilenglicolalginatul. Esterul propilenglicolic al acidului alginic se sintetizează prin reacţia între grupele carboxilice şi alchilenoxizii de tipul propilenoxidului :

$$\text{Alg—COOH} + \underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH_2-CH-CH_3} \longrightarrow \text{Alg—COO—}CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \qquad (23)$$

Metoda de esterificare conduce la un conţinut de 70% grupe transformate. Pentru condiţiile optime de reacţie raportul acid alginic/propilenoxid este de 1/4, la temperatura de 50—70°, timp de 2—5 ore. În mediul de reacţie (metanol) se adaugă sarea unui metal (de. ex. calciu, magneziu sau sodiu)[23,25].

Temperaturile mai ridicate conduc la formarea lactonelor în detrimentul reacţiilor de esterificare. Grupele carboxilice parţial neutralizate de ionii metalelor (în special calciu), au un efect pozitiv asupra reacţiei de esterificare [26,27].

Esterul propilenglicolic al acidului alginic se prezintă sub formă de pulbere albă-gălbuie (cu o umiditate de 13—15%) solubilă în apă. Domeniul de stabilitate funcţie de pH variază între 3,5 şi 5. Grupele carboxilice neesterificate sînt blocate cu calciu sau sodiu.

---

[23] T. Takahashi, E. Nishide, Kogyo Kagaku Zasshi, **61**, 441 (1958).
[24] H. J. Lucas, W. T. Stewart, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1070 (1940).
[25] T. Takahashi, Kogyo Kagaku Zasshi, **56**, 522, 630, 680 (1953).
[26] E. Nishide, Kogyo Kagaku Zasshi, **56**, 458 (1953).
[27] T. Takahashi, F. Kashahara, Kogyo Kagaku Zasshi, **65**, 18 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Datorită înaltei viscozităţi a soluţiilor sale, esterul este utilizat ca agent de îngroşare, emulgator sau stabilizator.

Literatura semnalează şi unele tentative de obţinere a esterului acidului alginic cu glicerina, prin intermediul sării de argint a acestei polizaharide [28].

4.4. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii de reticulare

Problema obţinerii sărurilor de acid alginic, insolubile în soluţii alcaline, a încercat să fie soluţionată prin utilizarea unor agenţi de reticulare, ca diizocianaţii sau formaldehidă.

Un produs reticulat se obţine din sarea de calciu a acidului alginic şi hexametilendiamina, în mediu de acetonă sau metiletilcetonă [29].

Acidul alginic, tratat cu o soluţie de aldehidă formică (40%) la temperatura de 80°, conduce la un compus cu o capacitate mare de absorbţie din soluţie a bazelor organice. O variantă a metodei, ce prevede folosirea aldehidei formice în soluţie de acid clorhidric (10%) la temperatura obişnuită, un timp îndelungat (12 zile), realizează un produs a cărui insolubilitate în alcalii este de 49,1% [30].

Literatura mai citează obţinerea unui alginat reticulat, prin intermediul dietildiclorsulfurii [31] sau epiclorhidrinei [32].

4.5. Derivaţi ai acidului alginic. Reacţii de grefare

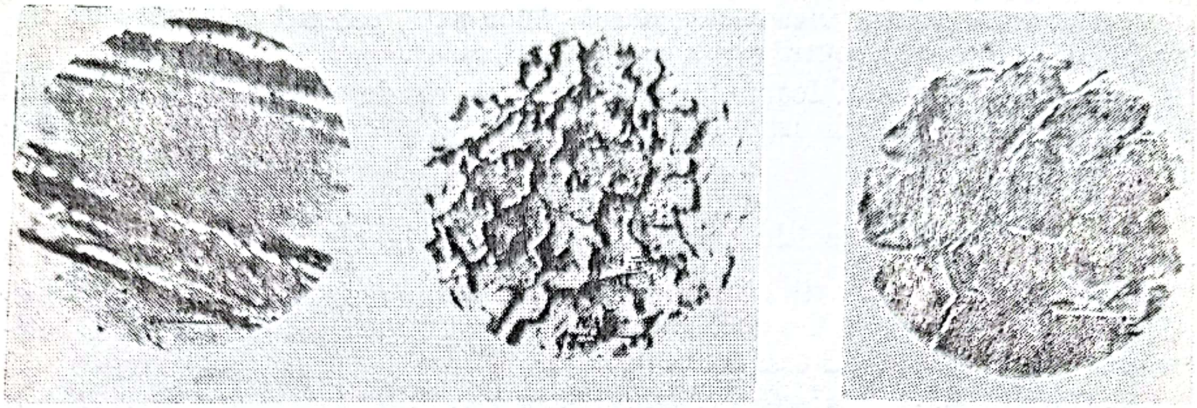
Modificarea chimică prin reacţia de grefare reprezintă o altă direcţie de transformare în scopuri practice a acestui biopolimer.

Din numărul mare de metode clasice de grefare se realizează cîteva transpuneri în domeniul alginaţilor. Structura acestei polizaharide, cu funcţia de polimer suport în reacţia de grefare, condiţionează şi selectează aplicarea unor anumite metode [33].

Astfel, prima sinteză, realizată prin metoda ozonizării a condus la obţinerea produşilor: alginat-co-g-poliacrilamida, alginat-co-g-poliacrilonitril, alginat-co-g-polibutadiena, alginat-co-g-polimetilmetacrilat şi alginat-co-g-polistiren [34].

Simionescu şi colab. realizează copolimeri grefaţi ai acidului alginic cu monomerii vinilici prin mecanisme radicalice şi ionice. În cazul alginaţilor, aplicarea sistemelor „redox" conduce la obţinerea alginatului de calciu-co-g-poliacrilonitril [35]. Fibrele grefate (fig. 77) (13—50% PAN) posedă proprietăţi fizico-chimice îmbunătăţite (în special hidrofobicitate,

[28] M. Bergman, Z. Chem., **2**, 87 (1962).
[29] J. S. Foster, J. W. Murfin, Analyst, **86**, 32 (1961).
[30] J. B. Speakman, N. Chamberlain, Brevet Anglia, 631 002 (1949).
[31] H. Denel, H. Neukom, J. Polym. Sci., **4**, 755 (1949).
[32] T. M. M. Cereti, F. Ferrero, Ann. Chim., **61**, 348 (1971).
[33] Cr. Simionescu, V. Rusan, St. cerc. chim., **19**, 217 (1971).
[34] * * * Brevet Italia, 558 040 (1956).
[35] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **1**, 655 (1967).



b *a* *c*

Fig. 77. — Aspecte de microscopie optică ale fibrelor de alginat de calciu grefate cu acrilonitril [35].
a — secțiune transversală a fibrei de alginat de calciu martor; *b* — aspectul longitudinal al fibrei martor; *c* — secțiune transversală a fibrei de alginat de calciu-co-g-poliacrilonitril.

afinitate tinctorială, insolubilitate în alcalii diluate, rezistență la microorganisme).

Utilizarea monomerului vinilic în fază de vapori permite obținerea unor fibre cu un grad de insolubilitate în alcalii.

Aceiași autori extind metoda grefării prin intermediul compușilor „diazo" la alginat, folosind vopsiri cu coloranți diclortriazinici (ex. de tipul Procion). Prin modificarea procedeului clasic de vopsire, reducere și diazotare, pentru condițiile proprii alginaților, se realizează un copolimer grefat cu un conținut în poliacrilonitril de 2% și proprietăți fizico-mecanice îmbunătățite [36].

În special pentru grefarea prin mecanisme anionice, condițiile de reacție și transformările ce au loc în vederea modificării alginatului într-un polimer suport activat, afectează integritatea structurală a polizaharidei. Grefarea acidului alginic, alginatului de sodiu, alginatului de calciu sau esterului propilenglicolic al acidului alginic, prin intermediul polialcoxizilor, în sistemul amoniac lichid/sodiu metalic, realizează copolimeri grefați cu proprietăți electrice [37].

Tratarea alginatului de calciu cu tetraclorură de titan, în vederea activării, permite modificarea polizaharidei în direcția sintezei unor produse grefate sau „încapsulate" [38].

Reacția de grefare este considerată ca o posibilitate importantă de extindere a sferei de utilizare a alginaților. Un aspect de perspectivă este reprezentat de transformarea fibrelor de alginat de calciu în material insolubil în soluții alcaline, în vederea folosirii acestora ca fibre textile normale.

---

[36] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **3**, 83 (1969).
[37] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **3**, 151 (1969).
[38] Cr. Simionescu, V. Rusan, *Al IV-lea Simpozion de Chimia și Tehnologia celulozei*, Iași, 27 sept.—2 oct. 1971.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 5

DEPENDENȚA „STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI" LA PRINCIPALELE POLIZAHARIDE EXISTENTE ÎN ALGELE MARINE

Relația existentă între structură și proprietăți, care constituie o problemă complexă și general valabilă în cazul polimerilor, este cuprinsă de Perepelkin, într-o schemă simplificată (fig. 78).

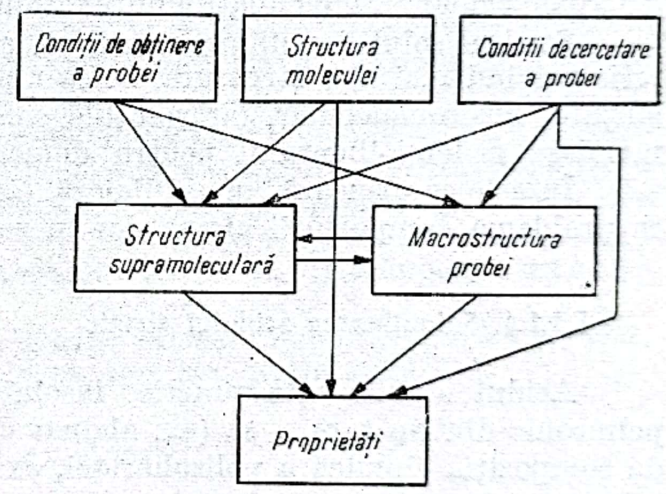


Fig. 78. — Reprezentarea relației „structură-proprietăți" a polimerilor solizi [1].

Stabilirea acestei corelații în baza datelor de literatură referitoare la structura și proprietățile poliozelor izolate din algele marine, ar explica unele comportări fizico-chimice particulare ce determină implicit și posibilitățile diversificate de utilizare a alginaților, agarului și carrageenului. În același timp se poate considera, alături de dependența „structură-proprietăți", un al doilea aspect, de asemenea interesant, și anume relația „proprietăți—domenii de utilizare"; aceasta va constitui subiectul ultimului capitol.

În cele ce urmează, se analizează dependența „structură-proprietăți" pe baza comportării polizaharidelor în soluție, a precipitării în afara modificării chimice și a stabilității lor.

Tratarea proprietăților se fundamentează pe principala caracteristică structurală, capabilă să determine o comportare particulară.

5.1. Polizaharide în soluție

5.1.1. Soluții de alginați

Unii derivați anorganici (săruri de sodiu, potasiu, amoniu, magneziu) sau derivați organici ai acidului alginic (alginatul de trietanolamină, esterul propilenglicolic) sînt solubili în apă și funcție de concentrația lor se pot realiza soluții coloidale sau geluri.

Derivații solubili se remarcă prin acțiunea de coloid protector, capacitate de îngroșare, proprietăți peliculogene, de liant sau plastifiant. Aceste însușiri stau dealtfel la baza unor valoroase utilizări.

În cadrul problemei complexe privitoare la comportarea polielectroliților, discuțiile se limitează la cîteva particularități de interes teoretic și practic pe care le manifestă soluțiile de alginat : solubilitatea acidului alginic, variația viscozității cu concentrația și temperatura, relațiile „viscozitate-masă moleculară medie", „viscozitate-parametrii lanțului macromolecular" și compatibilitatea soluțiilor.

Studiul soluțiilor diluate oferă un prețios material sub aspect teoretic privind mai ales structura, masa moleculară, forma și dimensiunile lanțului macromolecular, iar soluțiile concentrate aduc criterii de recomandare a biopolimerului pentru domeniul de aplicabilitate adecvat.

În cele ce urmează, se subliniază cîteva dintre contribuțiile aduse în problema comportării alginaților în soluție.

5.1.1.1. Solubilitatea acidului alginic

Acidul alginic este practic insolubil. La obținerea acestui acid poliuronic dintr-o sare a sa (ex. alginat de sodiu) se constată că, funcție de compoziția chimică a polizaharidei, există diferențe în gradul de solubilizare a fracțiunilor izolate la pH = 2. În primul rînd, se remarcă o scădere a solubilității alginaților ce înscrie următoarea ordine, funcție de sursa de izolare a compusului :

Ascophyllum nodosum > *L. hyperborea* (cauloid) > *L. digitata* > *L. hyperborea* (filoid), care se corelează cu rapoartele comonomerilor (M/G) : 0,37 < 1,58 < 1,62.

Această ordonare nu este determinată numai de constantele diferite de disociere ale celor doi acizi uronici din compoziția alginatului, pentru că la același grad de neutralizare se separă cantități diferite de precipitat. La pH = 2, o fracțiune din alginatul inițial rămîne solubilă, iar cantitatea acesteia crește cu scăderea viscozității intrinsece [2]. O examinare a frac-

[1] K. F. Perepelkin, Faserforsch. Textil. Techn., **21**, 171 (1971).
[2] A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **17**, 1653 (1963).

țiunii solubile demonstrează influența compoziției chimice și distribuției comonomerilor asupra solubilității. Astfel, la precipitarea a 10% dintr-un alginat se observă că polizaharidele extrase din speciile *L. hyperborea* și *L. digitata* conțin 60% și respectiv 80% grupe carboxilice libere, existente inițial sub formă de sare [3]. Prin urmare, solubilitatea diferită a acestor două tipuri de alginați, la același grad de neutralizare, este atribuită atît compoziției chimice, cît și constantelor de disociere, proprii celor doi acizi uronici. O explicație similară nu este valabilă în cazul alginatului extras din *A. nodosum*, unde compoziția acizilor uronici este aproximativ aceeași, iar domeniul de precipitare (pH = 2; $[\eta] = 1$) și cantitatea de material solubil (60%) sînt semnificativ diferite. Această comportare particulară este atribuită ascofilanului legat de alginat în fracțiunea izolată [4].

Investigarea minuțioasă a porțiunilor separate prin precipitare fracționată, aduce noi date asupra solubilității în soluții acide, în prezența ionilor de calciu [5,6]. În acest caz se observă că solubilitatea alginaților este influențată de raportul comonomerilor și de modul de distribuire a secvențelor:

— polizaharida extrasă din specia *A. nodosum*, cu solubilitate mare în soluții acide, se caracterizează prin prezența unei proporții ridicate de fragmente cu structură alternantă sau a unor fragmente scurte cu un conținut mic de blocuri de homopolimeri (G);

— solubilitatea mai scăzută a alginatului din sp. *L. hyperborea* este determinată, în esență, de blocurile alcătuite din unități structurale identice (G);

— solubilitatea poliozei extrase din specia *L. digitata* ocupă o poziție intermediară [5].

În această ordine de idei, alginații extrași din sp. *Cystoseira barbata*, recoltată de pe litoralul Mării Negre, sînt mai puțin solubili [7].

5.1.1.2. Viscozitatea soluțiilor de alginat

Comportarea alginaților în soluție se înscrie în schemele clasice generale ale soluțiilor de polielectroliți. Viscozitatea unei soluții de alginat în apă depinde, ca și în cazul general, de: temperatură, concentrația polielectrolitului, prezența unor substanțe în soluție și gradul de polimerizare al compusului macromolecular.

În cazul soluțiilor diluate de polimeri neutri (neionogeni) viscozitatea redusă (η_{sp}/c) descrește în general cu scăderea concentrației și tinde să rămînă constantă la valori foarte mici ale acesteia. Variația viscozității soluțiilor de alginat nu diferă de cea a polimerilor neionogeni, cu condiția ca în sistem să fie prezente săruri anorganice în concentrație mare. În lipsa

[3] A. Haug, Acta Chem. Scand., **13**, 1250 (1959).
[4] A. Haug, Acta Chem. Scand., **15**, 1794 (1961).
[5] O. Smidsrød, A. Haug, Acta Chem. Scand., **19**, 329 (1965).
[6] A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **21**, 768 (1967).
[7] R. Decheva, I. Khardealov, Khim. Ind., Sofia, **3**, 111 (1970).

Scanned with OKEN Scanner

acestora, sau în prezența lor în concentrație mică, soluțiile de alginați manifestă o serie de particularități specifice polielectroliților clasici. Astfel, viscozitatea redusă capătă valori superioare celor normale și depinde sensibil de pH, tăria ionică și concentrația polimerului în soluție. Toți acești factori acționează în sistemul dat și influențează gradul de ionizare a macromoleculelor.

În asemenea condiții, determinarea viscozității intrinsece la alginați nu poate fi efectuată decît în prezența unui electrolit, care, la o concentrație stabilită, determină o relație liniară între η_{sp}/c și c, permițînd extrapolarea la concentrație „zero" (de ex. în soluție de clorură de sodiu 0,1 N). Trebuie subliniat faptul că efectul sărurilor este mai pronunțat la concentrații scăzute ale biocopolimerului [8]. Odată cu mărirea concentrației de poliză, crește și tăria ionică. În cazul soluțiilor concentrate (ex. 3%) o mărire suplimentară a tăriei ionice, datorită prezenței sărurilor anorganice, nu aduce modificări sensibile de viscozitate [9].

Studiile efectuate pe alginatul de sodiu (135—900 cP) cu adaos de carbonat de sodiu sau hidroxid de sodiu, de diferite concentrații (fig. 79), demonstrează schimbările ce intervin în viscozitatea soluțiilor [10]. În general, prezența unei cantități mici de hidroxid de sodiu în soluții diluate

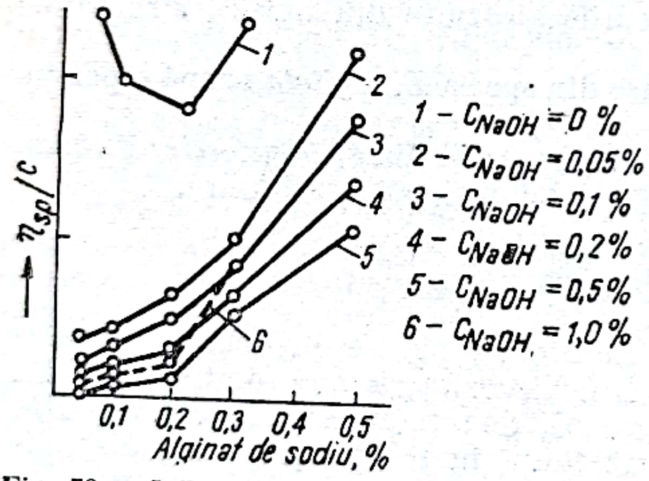


Fig. 79. — Influența adaosului de hidroxid de sodiu asupra viscozității unei soluții diluate de alginat de sodiu [10].

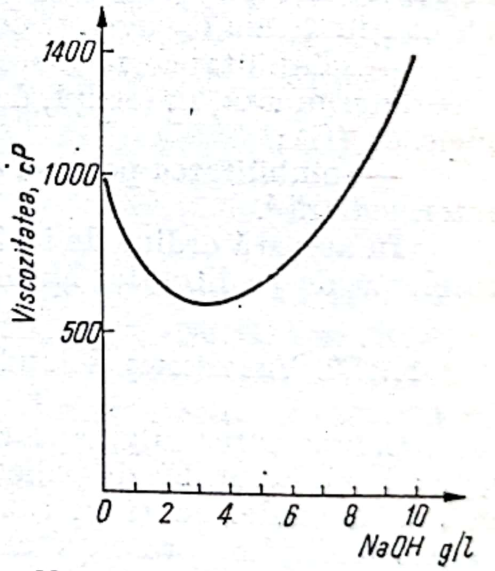


Fig. 80. — Acțiunea adaosului de hidroxid de sodiu asupra viscozității unei soluții de alginat [10].

de alginați, conduce la o scădere a viscozității, atribuită efectului electrovîscos. Dar introducerea hidroxidului de sodiu într-o soluție de alginat de sodiu cu o concentrație mai mare de 2%, va provoca o rapidă îngroșare a întregului sistem (fig. 80).

[8] A. Haug, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **16**, 1569 (1962).
[9] M. L. R. Harkness, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 497 (1952).
[10] F. Kasahara, Kôgyô Kagaku Zasshi, **61**, 583 (1958).

Dependența „viscozitate-concentrație", în prezența electroliților. În condiții normale (soluții diluate și în absența electroliților), macromolecula de alginat se găsește relativ extinsă datorită repulsiilor electrostatice ale grupelor carboxilice. La o simplă adiție de săruri sau alcalii (ex. sarea de sodiu notată generic $yNa^+ X^{v-}$), crește tăria ionică a soluției și tendința de formare a perechilor de ioni Na^+, $AlgCOO^-$, cu scăderea prin ecranare a încărcării polimerului (alginat). Totodată se înregistrează și o descreștere a viscozității soluției. În sistem se instalează un efect de „autorăsucire" (concretizat prin scăderea viscozității reduse (η_{sp}/c) definit prin parametrul β, ce caracterizează mărimea efectului „electrovîscos" prin raportul:

$$\beta = \frac{\eta_{sp} \text{ (fără adaos de electrolit)}}{\eta_{sp} \text{ (în prezența unui electrolit)}}.$$

Efectul electrovîscos devine pronunțat în domeniul de concentrație a electrolitului ($yNa^+ X^{v-}$) cuprins între 0,1—1 N. Studiul efectului sărurilor de sodiu asupra viscozității soluțiilor de alginat, conduce la concluzia că scăderea acesteia nu depinde semnificativ de anionul electrolitului [8,9] pentru tării ionice cuprinse între 0,1 și 1. O explicație a influenței anionului (cazul concentrațiilor de sare 1N) presupune existența în aceste soluții a unei constante dielectrice proprii mixturii de reacție, puternic modificată de natura lui X, ce antrenează inevitabil schimbarea concentrației perechilor de ioni $AlgCOO^+$, Na^+ și a viscozității.

Variația viscozității reduse, funcție de concentrația alginatului, pentru un adaos de săruri cuprins în domeniul 0,05—0,5% carbonat de sodiu (sau hidroxid de sodiu) este reprezentată în figura 80 [10]. Cantități de electrolit mai mari de 1% schimbă alura curbei. Intervalul convenabil de concentrație, cuprins între 0,1 și 0,5%, conduce la extrapolări utilizabile în formula lui Staudinger numai pentru alginații puri [10].

Haug și colaboratorii determină viscozitatea intrinsecă a unor soluții de alginat ($c = 0{,}3\%$ și adaos de clorură de sodiu 0,1 N) prin metode viscozimetrice și reoviscozimetrice [8]. Autorii utilizează alginați de proveniență industrială și izolați în laborator (tabela 42).

Spre deosebire de viscozitatea intrinsecă, comportarea nenewtoniană a soluțiilor de alginat nu depinde de compoziția în acizi uronici [8].

Relația „viscozitate-concentrație", cu sau fără adaosuri de electroliți, prezintă un interes practic deosebit deoarece soluțiile apoase de alginați posedă o viscozitate ce crește mult odată cu concentrația [11] (fig. 81), determinînd o comportare nenewtoniană, caracteristică fluidelor pseudoplastice [12] (fig. 82). Pentru a obține practic o viscozitate dublă față de cea inițială, este suficient să se multiplice cantitatea luată în lucru prin coeficientul 1,2. Această însușire a alginaților denumită „capacitate de

[11] * * * CECA-prospect.
[12] M. M. Shah, A. V. Rao, Indian. J. Technol., 7, 261 (1969).

Tabela 42

Viscozitatea intrinsecă a unor tipuri de alginaţi [8]

Alginat din	Data recoltării	Localitatea	$[\eta]$
A. nodosum	17.III	Leangen	12,5
A. nodosum	3.VII	Tarva	10,5
L. hyperborea filoid	26.VIII	Muncholmen	19,0
cauloid	26.VIII	„	18,4
L. digitata	12.IV	Flak	27,7
Protanal/LF (*L. digitata*)			8,8
Protanal/HF			14,0
Manucol SS/LM (*L. hyperborea*)			10,5
Manucol SH/LM (*A. nodosum*)			9,6
Noraltex MV (*L. digitata*)			7,9
Kelco SS (*M. pyrifera*)			10,0

îngroşare" şi concretizată în realizarea unor soluţii vîscoase la concentraţii relativ scăzute, stă la baza numeroaselor utilizări tehnice. În tabela 43 sînt prezentate comparativ viscozităţile soluţiilor unor coloizi aplicaţi în practica industrială.

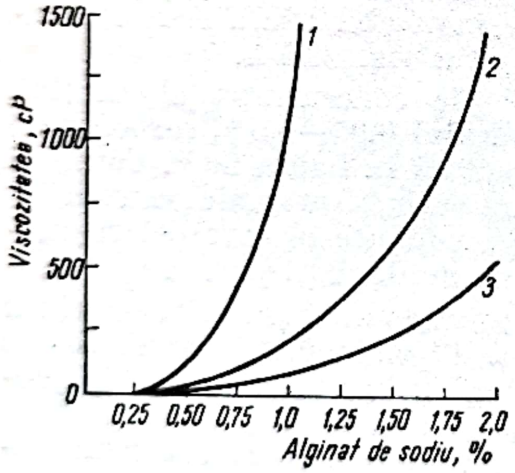


Fig. 81. — Variaţia viscozităţii soluţiilor de alginat cu concentraţia [11].

1 — alginat de viscozitate 500—600 cP; *2* — alginat de viscozitate 140—170 cP; *3* — alginat de viscozitate 50—60 cP.

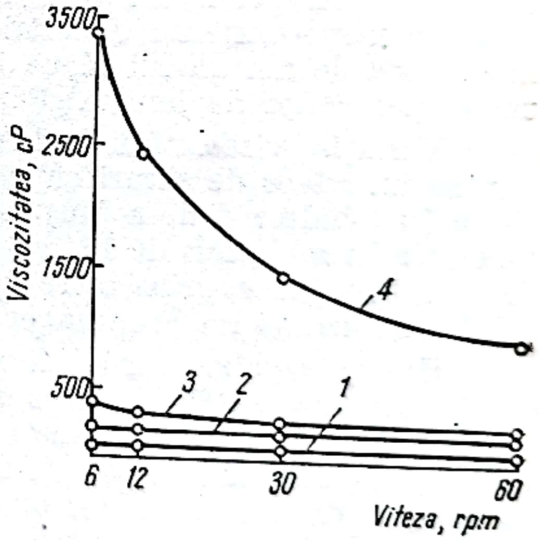


Fig. 82. — Variaţia viscozităţii soluţiilor de alginat de sodiu cu viteza de forfecare [12].

1 — soluţie de concentraţie 0,25 %, preparată din alginatul de sodiu extras din alga *Sargassum tenerrium*; *2—4* — soluţii de concentraţii: 0,25; 0,5; 1,0%, preparate din alginatul din alga *S. swartzii*.

Introducerea unui electrolit în soluţie conduce la variaţii semnificative ale viscozităţii (fig. 80) şi la modificări mai mult sau mai puţin importante ale sistemului. Aceste observaţii trebuie considerate în utilizarea alginaţilor pentru anumite domenii de aplicaţie. Astfel, prepara-

Scanned with OKEN Scanner

tele care cer o cantitate mare de hidroxid de sodiu pot fi realizate numai în prezență de 5—7% trietanolamină, substanță ce tamponează acest efect. Existența unui acid slab (ex. acid acetic) în soluția de alginat nu conduce la modificarea sistemului : acizii tari (acidul sulfuric, acidul clorhidric, acidul azotic), la pH sub 2,5 provoacă precipitarea acidului alginic și separarea soluției în două faze distincte. De aceea soluțiile de alginat nu pot fi utilizate practic în prezența acizilor tari. Ele tolerează, însă, fără transformări, adaosul de acizi slabi și pot fi folosite în consecință la preparate alimentare [13], cosmetice sau medicale [14]. Pe baza datelor discutate, se recomandă a fi utilizată o soluție de alginat în concentrație 1% ca agent de îngroșare, coloid protector și stabilizator de emulsie.

Dependența „viscozitate-temperatură". În general, viscozitatea soluțiilor de alginat scade cu creșterea temperaturii [15] (tabela 44).

Ridicarea temperaturii peste 50°C determină descreșterea reversibilă a viscozității numai dacă încălzirea nu este prelungită. Acțiunea

Tabela 43

Viscozitatea unor coloizi în soluție apoasă la 25 C°[11]

Compusul	Viscozitatea cP
Alginat de sodiu HV/V	1 500
Carboximetilceluloză	800
Gumă arabică	20
Dextrină	8
Carboximetilamidon	6

Tabela 44

Variația viscozității cu temperatura [15] (Viscozitatea soluției de 1%, la 20° ± 1)

Temperatura °C	Viscozitatea cP
5	1,7
10	1,4
15	1,2
20	1,0
25	0,85
30	0,72
35	0,61
40	0,52
45	0,45
50	0,38

continuă a temperaturii poate cauza depolimerizarea, cu scăderea ireversibilă a viscozității, cu atît mai pronunțată cu cît temperatura este mai mare.

5.1.1.3. Relația „viscozitate—masa moleculară medie"

Relația ce se stabilește între viscozitate și masa moleculară poate fi exprimată și în cazul alginaților prin cîteva formule cunoscute. Astfel, încercarea de a aplica ecuațiile lui Arrhenius sau Philippoff la soluții de

[13] W. S. Davey, K. C. Sekar, Proc. Ind. Rubber Technol., **285**, 91 (1948); C.A., **44**, 3277d (1950).

[14] L. Kosa, Gyogyszereszet, **5**, 361 (1961); C.A., **56**, 8855a (1962).

[15] R. H. McDowell, *Properties of Alginates*, AIL, Litofax, London, 1963.

alginat de sodiu (concentraţii 0,2—0,5 %, în prezenţă de hidroxid de sodiu sau carbonat de sodiu 0,5), conduce la valori foarte apropiate ale gradului de polimerizare [10] (fig. 83).

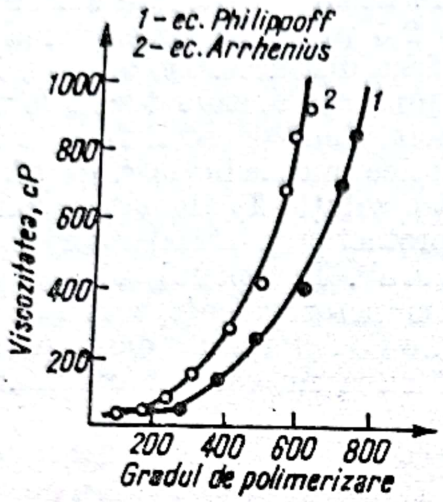


Fig. 83. — Dependenţa „viscozitate-grad de polimerizare" [10].

În baza datelor experimentale obţinute pentru soluţii de alginat (1 %), cu adaos de electroliţi (0,5 %) se recomandă aplicarea :

— relaţiei lui Philippoff (ec. (24)) pentru valori ale viscozităţii mai mici decît 200 cP,

$$\eta_{rel} = \left(1 + \frac{[\eta]}{8} c\right)^8; \tag{24}$$

— relaţiei lui Arrhenius (ec. (25)) pentru viscozităţi mai mari de 200 cP;

$$\log \eta_{rel} = K \cdot c; \tag{25}$$

ecuaţiei lui Staudinger (ec. (26)) pentru soluţii de alginaţi puri

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = k_m \ P. \tag{26}$$

Literatura consemnează o metodă simplă şi rapidă de determinare a masei moleculare, bazată pe relaţia dintre viscozitatea intrinsecă şi cea specifică, măsurate la soluţiile de alginat (1 %) în clorură de sodiu 0,1 N (20°C). În urma unei analize de regresie a datelor viscozimetrice se obţine ecuaţia [16]:

$$M = k \cdot \log \eta / 2{,}268, \tag{27}$$

în care $k = 53\,364$.

[16] E. Cerma, P. Baradel, A. Lokar, Rass. Chim., 22, 3 (1970).

Determinarea masei moleculare medii a unor probe de alginați de proveniență industrială în prezență de clorură de sodiu, prin metoda presiunii osmotice, calculată cu relația :

$$[\eta]_{(100ml/g)} = 8 \cdot 10^{-5} \; M_{osm}, \tag{28}$$

conduce la valori cuprinse între 48 000 și 186 000, corespunzătoare unui grad de polimerizare ce variază între 220—860 [17]. Kagawa și Takahashi, determină masa moleculară a alginatului de sodiu, prin utilizarea ecuației [18] :

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc, \tag{29}$$

în care coeficientul virial B este considerat egal cu $1{,}2 \cdot 10^{-4}$ (tabela 45).

Tabela 45

Masa moleculară, gradul de polimerizare și viscozitatea limită a soluțiilor de alginat de sodiu

	Probe de alginat					
	A_I	A^{*}_{II}	B_I	B^{**}_{II}	C^{***}_{I}	C_{II}
Masa moleculară	106 300	79 400	55 700	47 300	20 170	16 790
Grad de polimerizare	536	400	281	238	101	84,7
Concentrația în hidroxid de sodiu, %	0,480	0,357	0,291	0,219	0,103	0,068
Concentrația în clorură de sodiu, %	0,761	0,460	0,325	0,220	0,091	0,069

* — A_I, A_{II} — probe de viscozitate înaltă.
** — B_I, B_{II} — probe de viscozitate scăzută.
*** — C_I, C_{II} — probe de viscozitate înaltă, hidrolizate cu acid clorhidric.

Literatura consemnează determinarea masei moleculare a alginaților prin metoda difuziei luminii și aplicarea ecuației modificate a lui Staudinger [19] :

$$[\eta] = KM_v^a. \tag{30}$$

Probele analizate prin difuzia luminii [19], cu o viscozitate intrinsecă cuprinsă între 0,7—30 (100 ml/g), conțin particule sferice cu diametrul de 400—1 200 Å care derivă, probabil, din materialul plantei. Prezența acestor particule este responsabilă de valoarea scăzută a celui de al doilea coeficient virial. Pentru soluții de alginat în care se adaugă florură de sodiu 0,01 M și clorură de sodiu 0,09 M, se stabilește relația [20] :

$$[\eta]_{(100\ ml/g)} = 2{,}0 \cdot 10^{-5} \; M_w. \tag{31}$$

[17] F. G. Donn n, R. C. Rose, Can. J. Research, **28** B (1949), C.A., **44**, 5680g (1950).
[18] I. Kagawa, A. Takahashi, Kôgyô Kagaku Zasshi, **56**, 252 (1953).
[19] O. Smidsrød, A. Haug, Acta Chem. Scand., **22**, 797 (1968).
[20] W. H. Cook, D. B. Smith, Can. J. Biochem. Physiol., **32**, 227 (1954).

Scanned with OKEN Scanner

Se cunoaşte că viscozitatea soluţiilor de alginat este influenţată nesemnificativ de tăria ionică în domeniul 0,1—1 (pentru săruri de sodiu şi potasiu)[8]. De aceea la tăria ionică de 0,1 rezultatele cu privire la valorile lui K şi a din ec. (30) pot fi discu tate comparativ. Astfel, exponentul a din ecuaţia modificată a lui Staudinger este considerat egal cu unitatea [21], în determinarea viscozităţii şi masei moleculare prin metodele difuziei, vitezei de sedimentare şi echilibrului de sedimentare, calculate cu relaţia :

$$[\eta]_{(100\ ml/g)} = 11 - 5 \cdot 10^{-5}\ M_{sed}. \qquad (32)$$

Cook şi Smith determină masa moleculară prin metoda vitezei de sedimentare, pentru alginaţii cu o viscozitate intrinsecă cuprinsă între 3 şi 17,5 (100 ml/g). Autorii discută modele ale macromoleculei de alginat şi stabilesc valorile corespunzătoare ale lui K din ecuaţiile (33) şi (34) pentru :

— modelul elipsoidului :

$$[\eta] = 10{,}9 \cdot 10^{-5}\ M_{sed}, \qquad (33)$$

— modelul ghemului statistic

$$[\eta] = 7{,}0 \cdot 10^{-5}\ M_{sed}. \qquad (34)$$

Se pledează în favoarea ultimului model [20]. Pe de altă parte, Wassermann şi colaboratorii determină masa moleculară prin metoda difuziei luminii, obţinînd o relaţie de forma [22] :

$$[\eta] = 10^{-4.8 \pm 1.0}\ M_{DL}^{1.1 \pm 0.3}. \qquad (35)$$

Compararea rezultatelor obţinute la determinarea constantei K din ecuaţia lui Staudinger modificată, evidenţiază discrepanţele mici dar existente, între valorile găsite prin diferite metode (tabela 46). Ultimele publicaţii consideră valoarea lui $K = 8.10^{-5}$.

Tabela 46

Valorile lui K din ecuaţia modificată a lui Staudinger

După :	Heen [23]	Säverborn [21]	Donnan şi Rose [17]	Cook şi Smith [20]
$K \times 10^5$	7,6	12,9	8,03	10,9 (elipsoid) 7,0 (ghem statistic)

Cînd metodele folosite dau masa moleculară medie în greutate, constanta „K" este independentă de distribuţia masei moleculare [19].

[21] S. Säverborn, A. Contribution to the Knowledge of the Acid. Polyuronides, Upsala, ref. 3 din cit. 19.

[22] P. Bucjner, R. E. Cooper, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 3974 (1961).

[23] E. Heen, Koll. Z., **83**, 204 (1938) — ref. 6 din A.R. Mathieson, R. M. Porter, J. Polym. Sci., **21**, 483 (1956).

Scanned with OKEN Scanner

Datele experimentale pentru exponentul a din ecuația modificată a lui Staudinger constituie o indicație asupra „rigidității" macromoleculei [19]. În acord cu tratamentul statistic și hidrodinamic al polimerilor valorile lui a caracterizează corespunzător 0,5—0,8 — „ghemul statistic"; 0,8—1,8 — „ghemul rigid"; 1,8 — „bastonul" rigid. Considerînd aceste limite, macromolecula de alginat se încadrează ca un „ghem rigid" pentru valori ale lui a cuprinse între 0,982 și 1 [24].

5.1.1.4. Relația între viscozitate și parametrii lanțului macromolecular

Tratamentul statistic permite corelarea parametrilor lanțului macromolecular cu viscozitatea intrinsecă, pentru anumite valori ale lui a. În acest fel sînt stabilite relațiile [9]:

$$[\eta] = 6\,\pi\, r_s\, R_s^2/10\, m \qquad \text{(pentru } a=1) \tag{36}$$

și

$$[\eta] = 4\pi\, R_s^3\, \Phi\,(\sigma)/3\, M \quad \text{(pentru } a < 1), \tag{37}$$

în care r_s este raza unui volum specific substituit pentru molecula de bază ($4{,}4 \cdot 10^{-8}$ cm), m masa unității structurale, 2 R_s distanța egală cu rădăcina pătrată a pătratului distanței medii dintre capetele lanțului ($\bar{h}$), cm, M masa întregului polimer ($1{,}5 \cdot 10^{-19}$ g), iar $\Phi\,(\sigma)$ o valoare caracteristică ce depinde de B (pentru $B = 0{,}84$, $\Phi\,(\sigma) = 0{,}6$).

Dacă un lanț macromolecular de alginat, de masă moleculară egală, de exemplu, cu 10^5 este complet extins, distanța între capetele sale va fi de cinci ori mai mare decît cea calculată experimental [9].

Studiul viscozității și considerațiunile teoretice existente precizează că forma unui lanț macromolecular de alginat este dependentă de interacțiunile electrostatice intramoleculare între anionii atașați la unitățile structurale de-a lungul lanțului. În acest mod se explică de ce în absența unui electrolit, catena alginatului de sodiu este relativ extinsă. La o simplă adiție de săruri, tendința de formare a perechilor de ioni (sodiu (cation)-alginat (polianion)) va crește cu scăderea încărcării polianionului și instalarea efectului de autorăsucire [9].

Extensia ghemului macromolecular se descrie [19] prin parametrul A_m, care definește lungimea segmentului statistic, reprezentat prin ecuația:

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = (A_m \cdot b_0\, P)^{1/2}, \tag{38}$$

unde ($\bar{h}^2$) este distanța dintre capetele lanțului, b_0 lungimea unității de monomer, iar P gradul de polimerizare [19].

Raza de girație, calculată în cazul soluțiilor de alginat (adaos de clorură de sodiu 0,1 M) cu ecuația:

$$R_g\,(\text{Å}) = 0{,}95\, M_w \qquad \text{(pentru } M_w > 65\,000), \tag{39}$$

[24] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Edit. John Wiley, N. Y., 1961.

Scanned with OKEN Scanner

stabileşte o creştere dependentă de masa moleculară la puterea 0,5—0,6. Această valoare este în acord cu datele experimentale obţinute (0,54) şi este cu ceva mai mică decît cea stabilită pentru ghemul rigid (0,6—0,99)[24]. Astfel, se îndreptăţeşte concluzia că macromolecula de alginat este de fapt un „ghem statistic" şi că valoarea mai mare a exponentului *a* din ecuaţia modificată a lui Staudinger se datoreşte unei deviaţii de la comportarea normală, acceptată de teoriile hidrodinamice.

Aplicarea ecuaţiei (39) pentru un alginat cu masă moleculară de 50 000 şi un conţinut de 61,5% acid manuronic, conduce la o valoare a razei de giraţie egală cu 1 100 Å [19].

5.1.1.5. Compatibilitatea alginaţilor în soluţie

Este demonstrată compatibilitatea soluţiilor de alginaţi cu un număr mare de substanţe [15] (tabela 47).

Tabela 47

Compuşi compatibili cu soluţiile de alginat [15]

Clasa de compuşi	Exemple
Polialcooli	Etilenglicol, glicerină, sorbitol, manitol
Zaharuri	Zaharuri simple, carrageen, pectină, tragacant
Săruri	Majoritatea sărurilor alcaline, săruri de amoniu şi magneziu, ex. Na_2SO_4, $MgSO_4$
Coloranţi	Coloranţi direcţi, unii coloranţi acizi, pigmenţi
Proteine	Gelatina, caseina, proteine vegetale
Alte substanţe	Uree, fenol, acid boric

Compatibilitatea acestor soluţii cu produsele enumerate face posibilă utilizarea lor în cele mai diverse domenii.

Dintre substanţele incompatibile, care în concentraţii mici produc gelificarea alginaţilor din soluţie, se citează sărurile (de ex. săruri ale metalelor alcalino-teroase sau ale metalelor grele), acizii tari şi substanţele organice (de ex. detergenţi cationici, coloizi încărcaţi pozitiv).

5.1.2. Soluţii de agar

Agarul se umflă în apă la rece şi se solvă la cald (80—100°C). Soluţiile acestei polioze ($c \geqslant 0{,}5\%$) se solidifică prin răcire (35—50°C) şi formează geluri termoreversibile [25]. Proprietăţile reologice interesante ale soluţiilor determină şi domeniile variate de utilizare ale acestei polizaharide.

[25] E. Teuscher, Biol. Rundsch., 5, 1 (1967).

Comportarea soluțiilor de agar în apă este caracteristică polielectroliților clasici (fig. 84) și depinde, ca și în cazul alginaților, de temperatură, concentrația biopolimerului, prezența unor substanțe în soluție și gradul de polimerizare al poliozei [26].

Viscozitatea mare a soluțiilor de agar scade la adăugarea electroliților (fig. 85) și permite să se presupună o transformare calitativă a solului liofil într-un sol liofob de particule desolvatate [27].

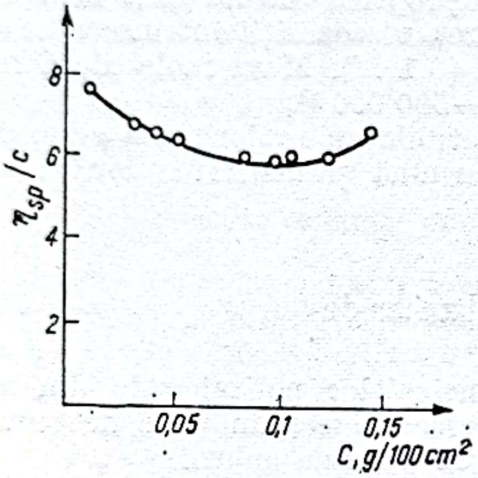


Fig. 84. — Variația viscozității soluțiilor de agar cu concentrația [26].

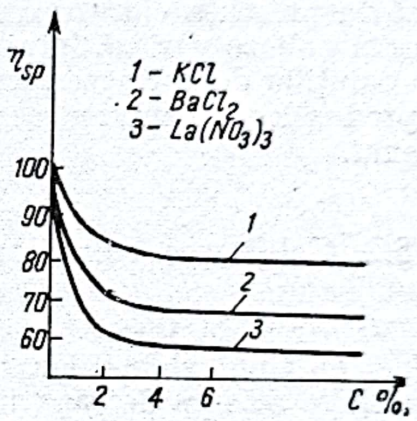


Fig. 85. — Influența adaosului de electroliți asupra viscozității soluțiilor de agar [27].

Relația ce se stabilește între viscozitate și masa moleculară, exprimată prin ecuația modificată a lui Staudinger:

$$[\eta]_{25°C} = 3{,}7 \cdot 10^{-4} M_v, \qquad (40)$$

conduce la obținerea unor valori cuprinse între 8 000 și 40 000 [28].

Reproductibilitatea datelor privitoare la măsurătorile vîscozimetrice este asigurată numai la temperatura de 60°C, fapt ce conduce la obținerea unor valori aproximative ale masei moleculare [28].

O importanță practică prezintă viscozitatea unei dispersii de agar la 45°C, ce se menține relativ constantă în domeniul de pH = 4,5—9. De asemenea, această viscozitate nu este afectată de tăria ionică în domeniul de pH = 6—8 și de timpul de staționare.

Gelificarea soluțiilor de agar ce are loc la concentrații scăzute, recomandă această polioză ca pe un puternic agent de gelatinizare.

---

[26] K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Jap., **34**, 1233 (1961).

[27] S. Tilenski, *Chimie coloidală*, Edit. tehnică, București, 1964, pg. 79.

[28] N. Hirai, N. Nishimura, J. Chem. Soc. Jap., **75**, 248 (1954).

5.1.3. Soluții de carrageen

Carrageenul se solvă în apă la cald iar soluțiile sale se gelifică la concentrații mai mari (≅ 3%) decît în cazul agarului. Temperatura de „topire" a gelurilor sale este dependentă de concentrație ($c = 3\%$, 27°C și $c = 5\%$, 41°C)[29].

Soluțiile de carrageen cu o comportare intermediară între alginați și agar [30] au o viscozitate ridicată iar proprietățile lor sînt influențate de prezența electroliților [20]. Determinarea viscozității intrinsece se efectuează în prezența clorurii de sodiu [30] (0,1 M). Masa moleculară medie a acestei polioze variază între 100 000—500 000 [29].

Soluțiile de carrageen sînt compatibile cu majoritatea adaosurilor din produsele alimentare ceea ce determină și utilizarea lor în acest domeniu.

5.2. Gelificarea soluțiilor de polizaharide

Valoarea de întrebuințare a principalelor polizaharide din algele marine, de tipul alginaților, agarului și carrageenului este determinată într-o mare măsură de capacitatea lor de a forma geluri.

Se cunoaște că realizarea gelurilor poate decurge în mod spontan, prin acțiunea unor factori sau adaosuri [27]. Gelificarea unei soluții de polizaharidă extrasă din algele marine se realizează în mod obișnuit prin:

— scăderea temperaturii [31],
— tratarea cu săruri anorganice,
— înlocuirea dizolvantului prin așa-numiții nedizolvanți.

Gelurile formate manifestă proprietățile generale ale sistemelor coloidale coerente solide, tridimensionale (de ex. fenomene de structurare mecanică, absorbție, îmbibare și sinereză).

5.2.1. Gelificarea soluțiilor de alginați

Formarea gelurilor din soluții de alginați, ce prezintă multiple utilizări, se realizează pe două direcții principale și anume gelificarea prin înlocuirea dizolvantului cu un nedizolvant și tratarea soluțiilor cu săruri anorganice.

5.2.1.1. Gelificarea soluțiilor de alginați prin adaos de nedizolvant

În acest caz gelificarea se obține prin adăugarea unor solvenți miscibili cu apa (de ex. alcool), în soluțiile apoase de alginați [15]. Cantitatea

[29] O. Schmid, Bot. marina, **1**, 54, 94 (1959).
[30] A. J. Pernas, O. Smidsrød, B. Larsen, A. Haug, Acta Chem. Scand., **21**, 98 (1967).
[31] D. A. Rees, I. W. Steele, F. B. Wiliamson, J. Polymer., C., **28**, 261 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

de „precipitant'' ce trebuie introdusă depinde de concentrația soluției gradul de polimerizare, compoziția chimică a alginatului și cationul existent (de ex. pentru o soluție de alginat de sodiu 1%, se recomandă un adaos de alcool de 15—30% în volume).

Intervenția propilenglicolului (15—40% în volume) a acetonei (25—28% în volume), a unor soluții de clorură de sodiu, clorură de calciu (0,5—15 g/100 ml) sau hidroxid de sodiu (3—8 g/100 ml), poate conduce, de asemenea, în afara modificărilor chimice, la gelificarea alginatului de sodiu dintr-o soluție de concentrație 1%.

Concentrații mari de nedizolvant conduc la formarea instantanee a flocoanelor sau a gelului în masă, care pot fi redizolvate în apă, prin diluție.

5.2.1.2. Gelificarea soluțiilor de alginați prin adaos de săruri anorganice

Proprietățile de schimb ionic, ce caracterizează alginații, stau la baza realizării gelurilor prin schimb de ioni între metalele alcaline și calciu [5] sau alte metale bivalente [32]. Aceste proprietăți ale alginatului, ce derivă din compoziția sa chimică și conformația macromoleculelor, sînt cercetate în special cu privire la:

— capacitatea relativă a cationilor bivalenți în formarea gelurilor [32,33] și afinitatea acestor metale față de alginați [34],

— dependența capacității de gelificare de compoziția chimică a alginaților [34].

Cationii bi- sau polivalenți (excepție, magneziu) ai unor săruri anorganice, adăugate în soluția unui alginat solubil, conduc la realizarea gelurilor. Procesul este dependent de concentrația soluției de biopolimer și de cantitatea de sare introdusă. În cazul în care soluția este diluată, iar cantitatea de sare insuficientă, acțiunea acestor adaosuri se rezumă numai la o simplă creștere a viscozității.

5.2.1.2.1. Formarea gelurilor prin reacții de schimb ionic

Soluțiile alginaților solubili pot conduce la geluri în prezența unor cantități de ioni bi- sau trivalenți. Creșterea conținutului de metal în soluție are uneori ca efect formarea de geluri fibroase. Compoziția acestora depinde de un echilibru ce se stabilește între „precipitat'' și soluția care conține sarea formată din reacție (de exemplu, clorura de sodiu din alginatul de sodiu și clorura de calciu), scris în general ca:

$$2\,\mathrm{Na\,Alg} + \mathrm{Me\,Cl_2} \rightleftharpoons \mathrm{MeAlg_2} + 2\,\mathrm{NaCl} \qquad (41)$$

$$\frac{[\mathrm{Me}]_{pp}\,[\mathrm{Na}]^2_{sol}}{[\mathrm{Na}]^2_{pp}\,[\mathrm{Me}]_{sol}} = K. \qquad (42)$$

[32] A. Haug, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **19**, 341 (1965).
[33] R. G. Schweiger, Kolloid. Z., **196**, 47 (1964).
[34] A. Haug, Acta Chem. Scand., **15**, 1795 (1961).

„Precipitatul" prezent sub formă de flocoane, va fi de fapt o mixtură formată din alginatul de sodiu şi alginatul metalului utilizat *.

Structura alginaţilor poate să servească drept sursă informativă privitoare la mecanismul de legare a ionilor de metale. Ipoteza formării unei sări insolubile de acid alginic nu este dovedită (cazul alginatului de argint unde metalul monovalent exclude instalarea unor legături intercatenare).

O altă ipoteză, mult mai verosimilă, admite gelificarea ca rezultat al instalării legăturilor intermoleculare între alginat şi ionii metalelor bivalente, cu participarea grupelor carboxilice şi hidroxilice din macromoleculele diferite. Discuţia acestei ipoteze, emise de Schweiger, oferă noi informaţii privitoare la relaţia „structură-proprietăţi" [35]. În acord cu această concepţie se consideră că gelificarea unor soluţii de alginat de sodiu prin adaos de săruri de calciu, implică realizarea unor complecşi (fig. 86) ce includ două grupe carboxilice (de la două unităţi structurale adiacente) şi două grupe hidroxilice vicinale libere (din ciclul piranozic situat într-un lanţ alăturat).

Se demonstrează experimental participarea celor doi hidroxili ai unităţii structurale, în complexul format [35–37]. Astfel, grupele hidroxilice libere din monoacetilalginat nu iau parte la formarea sărurilor insolubile şi în consecinţă apariţia gelurilor are loc numai pentru un grad de acetilare mai mic decît unitatea.

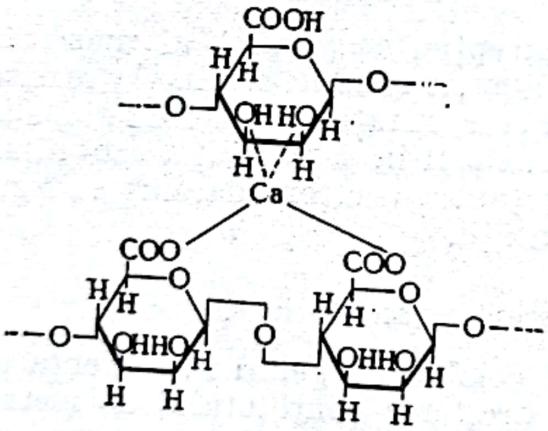


Fig. 86. — Reprezentarea legăturilor stabilite între acidul alginic şi calciu [35].

În cazul alginaţilor, aceste rezultate subliniază că existenţa grupelor carboxilice este o condiţie necesară dar nu şi suficientă pentru a determina obţinerea gelurilor. Această structură, prin care metalul (ex. calciu) leagă două grupe carboxilice prin valenţe principale şi doi hidroxili prin valenţe de tip coordinativ, conduce la schimbarea conformaţiei macro-

---

* Prin „precipitat" în cazul soluţiilor coloidale de polizaharide se înţelege separarea fazei solide prin depunere.

[35] R. C. Schweiger, J. Org. Chem., **27**, 1785, 1789 (1962).

[36] A. Katchalsky, R. E. Cooper, J. Vpadhyay, J. Chem. Soc., 5198 (1961).

[37] J. L. Mongar, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 497 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

moleculelor. Transformările se reflectă nemijlocit în deformarea rețelei cristaline cu scăderea cristalinității produsului. În aceeași ordine de idei, se presupune că sub acțiunea sărurilor de magneziu are loc instalarea unor legături inter- și intramoleculare, în care contraionul se găsește fie strîns legat la anion, fie sub formă liberă, determinînd astfel solubilitatea produsului în apă. În cazul ionilor de magneziu, pe considerente sterice, este exclusă apariția punților intramoleculare între grupele carboxilice adiacente. Cele mai distanțate pot însă reacționa conducînd la o strîngere a lanțului macromolecular, reflectată în scăderea viscozității soluțiilor.

Importanța practică a alginaților de calciu, obținuți în urma reacției între ionii metalului bivalent și alginatul de sodiu, determină o concentrare a investigațiilor în acest domeniu.

Se cunoaște că adăugarea ionilor de calciu la o soluție de alginat de sodiu provoacă schimbări evidente, concretizate în creșterea viscozității și formarea gelului. Se consideră că în procesul de formare a gelurilor, prin reacții de schimb ionic, intervin o serie de factori determinanți dintre care se citează: compoziția chimică a polizaharidei, concentrația sa în soluție și concentrația sărurilor existente.

Reacția de schimb ionic este caracterizată prin relația:

$$K = \frac{[\mathrm{Ca}]_g\ [\mathrm{Na}]_s^2}{[\mathrm{Ca}]_s\ [\mathrm{Na}]_g^2}, \qquad (43)$$

ce definește coeficientul de selectivitate (K_A^B), exprimat prin egalitatea:

$$K_A^B = \frac{X_B\ C_A^-}{X_A\ C_B}, \qquad (44)$$

în care g și s se referă la ionii din gel și soluție iar X_A, X_B, C_A și C_B reprezintă fracțiile echivalente de contraioni în fază solidă și respectiv concentrațiile acestora în soluție [5].

Studiile experimentale stabilesc o dependență a valorii coeficientului de selectivitate de compoziția acidului alginic (tabela 48).

Tabela 48

Dependența coeficientului de selectivitate a reacției de schimb ionic, de compoziția acizilor uronici din alginat[5]

Specia de algă	M/G	K	$[\eta]$
L. digitata	1,60	7,5	8—26
L. hyperborea (cauloid)	0,45	20,0	9—16,4
L. hyperborea	0,60	20,0	10,6
A. nodosum	1,70	7,0	10—10,6
A. nodosum	1,66	8,3	9,0

Scanned with OKEN Scanner

Valorile mari ale coeficienţilor ($K = 20$), caracterizează alginaţii, extraşi din *L. hyperborea*, cu un conţinut ridicat de acid guluronic. În acest caz, pentru o concentraţie dată în ioni de calciu valorile Ca_ρ (ec. (43)) vor fi mai mari comparativ cu cele ale produşilor izolaţi din restul speciilor considerate [5] (tabela 48).

Mai recent, această dependenţă a capacităţii de schimb ionic a alginaţilor de compoziţia lor chimică este evidenţiată prin intermediul fracţiunilor cu conţinut predominant în acid D-manuronic sau L-guluronic. Separarea unor astfel de porţiuni după hidroliza acidă parţială a poliozei [38,39] şi utilizarea lor în reacţii de schimb ionic conduc la precizarea contribuţiei relative a comonomerilor în selectivitatea totală a polizaharidei. În cazul tratat, dacă se notează cu R_B^A raportul concentraţiilor celor doi cationi din soluţia exterioară, ecuaţia (44) poate fi scrisă sub forma [40]:

$$K_B^A = \frac{X_B}{X_A} R_B^A. \tag{45}$$

Dacă M şi G reprezintă fracţiile molare ale copolimerului iar X_{BM} şi X_{BG}, fracţiile de unităţi structurale tip M, respectiv G, asociate cu contraionul, valoarea fracţiei echivalente de contraioni în fază solidă se exprimă cantitativ prin egalitatea:

$$X_B = (1 - M) X_{BG} + MX_{BM}. \tag{46}$$

Înlocuirea coeficienţilor de selectivitate ai comonomerilor, definiţi prin relaţiile

$$(K_A^B)_G = \frac{X_{BG}}{1 - X_{BG}} R_B^A \tag{47}$$

şi

$$(K_A^B)_M = \frac{X_{BM}}{1 - X_{BM}} R_B^A \tag{48}$$

în ecuaţia (46), conduce la

$$X_B = (1 - M) \frac{(K_A^B)_G}{(K_A^B)_G + R_B^A} + M \frac{(K_A^B)_M}{(K_A^B)_M + R_B^A}. \tag{49}$$

Considerînd ecuaţiile (47)—(49), coeficientul mediu de selectivitate poate fi scris sub forma:

$$K_A^B = \frac{\dfrac{(1 - M)(K_A^B)_G}{(K_A^B)_G + R_B^A} + \dfrac{M(K_A^B)_M}{(K_A^B)_M + R_B^A}}{\dfrac{(1 - M)(K_A^B)_G}{(K_A^B)_G + R_B^A} - \dfrac{M(K_A^B)_M}{(K_A^B)_M + R_B^A}} R_B^A. \tag{50}$$

[38] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **20**, 183 (1966).
[39] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **21**, 691 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea valorilor lui K_A^B funcție de X_{Ca}, prin intermediul ecuațiilor (49) și (50) demonstrează selectivitatea diferită a alginaților în soluție și în gel [40] (fig. 87).

Datele experimentale concretizează această variație a coeficienților de selectivitate cu compoziția acizilor uronici din alginați (fig. 88 și 89).

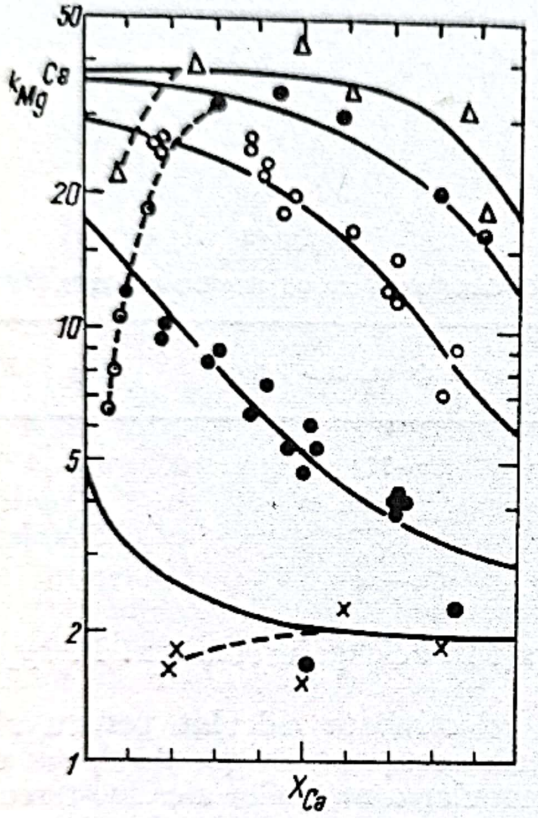


Fig. 87. — Coeficienții de selectivitate ca o funcție de X_{Ca} pentru schimbul Ca—Mg

1—○—alginat din *L. hyperborea* (27,5% acid manuronic); 2—●— alginat din *L. digitata* (61,5%M); 3—⊗ — alginat din *A. nodosum* (91%M); 4—Δ— fracțiune de alginat cu 6,8%M (P_n = 60); 5—⊙ — fracție de alginat cu 13,6 % M (P_n = 20); 6—× — fracție de alginat cu 91% M (P_n = 30).

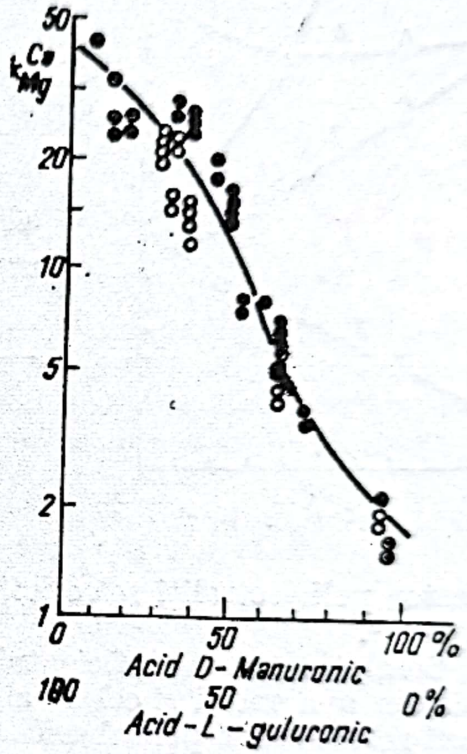


Fig. 88. — Coeficienții de selectivitate ca o funcție de compoziția în acid uronic pentru schimbul Ca—Mg.

1—● — Fracțiuni de alginat dializat; 2—○ — probe de alginat dializat; 3—⊙ — fir de alginat de calciu.

Valorile sînt determinate prin extrapolare (tabela 49) din reprezentările grafice (fig. 88 și 89).

În aceste cazuri, înalta selectivitate, atribuită aproape integral acidului poliguluronic prezent în alginat, poate fi explicată pe considerente stereochimice [40].

Din punct de vedere practic, aceste rezultate subliniază posibilitatea realizării unui anumit tip de sare a acidului alginic cu proprietăți schimbătoare de ioni. Un astfel de exemplu îl constituie aplicarea în biologie

[40] O. Smidsrød, A. Haug, Acta Chem. Scand., 22, 1989 (1968).

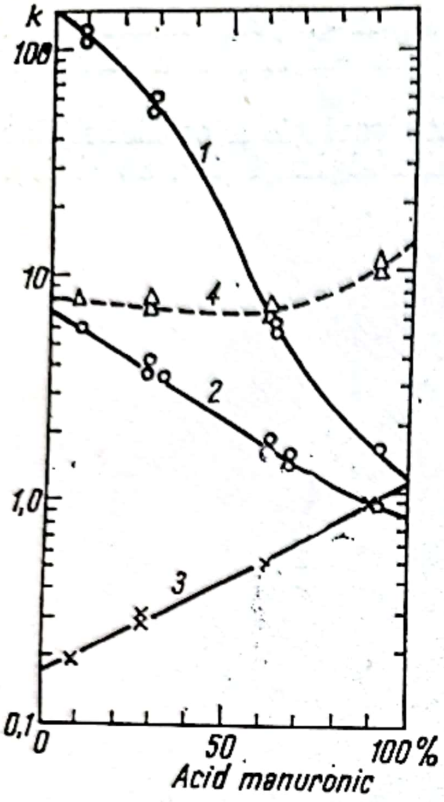


Fig. 89. — Coeficienţii de selectivitate ca o funcţie de compoziţia în acizi uronici.
1) Sr—Mg; 2) Sr—Ca; 3) Co—Ca; 4) Cu—Ca.

Tabela 49

Coeficienţii de selectivitate determinaţi prin extrapolare din fig. 88 şi 89[40]

Reacţia de schimb ionic	K_M	K_G
Sr—Mg	1,2	150
Ca—Mg	1,8	40
Sr—Ca	0,8	7
Co—Ca	1,1	0,17
Cu—Ca	12,0	8

a acestor polielectroliţi selectivi, bogaţi în acid guluronic (ex. L. *hyperborea*) [41–43].

Corelaţia între coeficientul de selectivitate calculat pentru alga brună din apa mării şi cel al alginatului conţinut de plantă [44], demonstrează rolul acestei polizaharide în acumularea metalelor alcalino-teroase.

Alături de compoziţia chimică, concentraţia alginatului de sodiu în soluţie constituie un alt factor ce influenţează desfăşurarea reacţiei de schimb ionic.

Alt parametru care trebuie considerat în procesul de gelificare este concentraţia metalului adăugat.

Cantitatea totală de metal existentă în mixtura de reacţie la viscozitate maximă (Me_{max}) însumează ionii bivalenţi prezenţi în soluţie şi cei legaţi de alginat:

$$[Me_{max}] = [Me_{s\ max}] + [Me_{g\ max}] \qquad (51)$$

în acord cu reacţia de schimb ionic:

$$2\ NaAlg + Me^{2+} \rightleftharpoons MeAlg_2 + 2\ Na^+ \qquad (52)$$

[41] Y. Tanaka, S. Inoue, S. C. Skoryna, C.M.A. Journal, **103**, 484 (1970).
[42] R. Hesp, B. Ramsbottom, Radiobiol. Nature, **208**, 1341 (1965).
[43] S. C. Skoryna, Y. Tanaka, Proc. Int. Seaweed Symp., **6**, 737 (1969).
[44] A. Haug, O. Smidsrød, Nature, **215**, 757 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

Cînd coeficientul de selectivitate este cunoscut, se poate calcula cantitatea de metal legat de alginat ($Me_{g\ max}$) ce diferă cu natura cationului utilizat. Capacitatea unui metal bivalent de a produce gelificarea unui alginat este influențată de afinitatea metalului pentru acest acid poliuronic, reprezentată pentru produșii extrași din *L. digitata* și *L. hyperborea*, prin seriile :

$$Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Co, Ni, Zn, Mn > Mg$$

și respectiv :

$$Pb > Cu > Ba > Sr > Cd > Ca > Co, Ni, Zn, Mn > Mg.$$

Într-un studiu mai general. Thiele și Hallich dispun metalele în seria „ionotropică" a afinității lor față de alginat [45] :

$$Pb > Cu > Cd > Ba > Sr > Ca > Zn > Co, Ni$$

ce concordă cu datele obținute pentru polioza extrasă din *L. digitata*, caracterizată printr-un conținut predominant în acid manuronic.

Această proprietate a metalului de a forma geluri presupune determinarea cantității de metal ce trebuie legată de alginat (Me_g) pentru a realiza un anumit stadiu de insolubilizare.

Extinzînd studiile privind comportarea alginaților în raport cu diferite metale, Haug și colaboratorii [32,34] constată că funcție de compoziția chimică a alginaților (sp. *L.digitata* și *L. hyperborea*), concentrația ionilor de metale cerută pentru formarea gelurilor crește în ordinea :

$$Mg > Fe, Mn > Co > Ni > Zn > Ca > Cd > Sr > Cu > Pb > Ba$$

Se subliniază că această ordonare nu este identică cu cea urmărită de seria afinității metalelor pentru alginați.

Stabilitatea complecșilor „metal-alginat", rezultați în urma reacțiilor de schimb, înscriu metalele în următoarea ordine [33] :

$$Ba > Cd > Cu > Sr > Ni > Ta > Zn > Co > Mn > Mg$$

Influența schimbului ionic asupra sărurilor acidului alginic cu metale bivalente. Reacția de înlocuire a unui metal bivalent prin altul monovalent afectează suprastructura alginaților. Această influență poate fi urmărită în cazul fibrei de alginat de calciu, în care regiunile cristaline sînt prezente alături de cele amorfe. Prin intervenția soluției unui metal monovalent are loc o rupere a punților existente între lanțurile macromoleculare. Procesul de „devulcanizare" provoacă o creștere a distanței dintre macromoleculele alăturate (crește volumul firului) și noile spații create devin accesibile solventului [46,47]. Această „topire" a unor zone

---

[45] H. Thiele, K. Hallich, Kolloid. Z., **151**, 1 (1957).
[46] J. L. Mongar, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 492 (1952).
[47] J. L. Mongar, A. Wassermann, J. Chem. Soc., 500 (1952).

Scanned with OKEN Scanner

ordonate, prin ruperea punţilor iniţiale, ridică restricţiile impuse macromoleculelor la obţinerea alginatului de calciu. Segmentele eliberate se pliază şi determină în acest mod o creştere a elasticităţii. Rezultatele experimentale stabilesc că la tratarea alginatului cu o soluţie de clorură de sodiu (0,1 N) nu se înregistrează o scurtare substanţială a firului pe direcţia lungimii axiale, deşi are loc aproximativ 90% din schimbul cationic. Observaţia evidenţiază că pentru convertirea alginatului de calciu din starea întinsă într-un sistem autorăsucit este necesară îndepărtarea legăturilor intermoleculare. Dar se constată că prin ruperea punţilor are loc o pliere marcantă a segmentelor eliberate, numai în cazul creării unei atmosfere ionice în jurul polianionului, capabilă să reducă repulsiile electrostatice între grupele carboxilice.

5.2.2. Gelificarea soluţiilor de agar

Gelurile de agar se realizează în mod curent prin simpla scădere a temperaturii soluţiilor sale.

Importanţa practică a acestor geluri a impus investigarea lor sub aspectul structurii şi proprietăţilor. Apariţia şi dezvoltarea reologiei au marcat un progres important în studiul comportării gelurilor de agar [26,48] şi agaroză [49]. Ele posedă o serie de proprietăţi caracteristice stării de gel. Dintre acestea, se analizează fenomenele de deformare mecanică în scopul elucidării mecanismului de gelificare [26,48,49].

Curbele de relaxare ale eforturilor (fig. 90), reprezentate prin modulul de relaxare al lui Young (E_r) funcţie de timp, sînt descrise aproximativ printr-un model mecanic compus din trei modele Maxwell legate în paralel (fig. 91).

Modulul de relaxare al lui Young, corespunzător modelului propus, se exprimă prin relaţia :

$$E_r(t) = \sum_{i=1}^{3} E_i e^{(-t/\tau_i)}, \tag{53}$$

unde cu E_i se notează constanta de elasticitate, cu t timpul, iar cu τ_i ($\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$) timpul de relaxare pentru al i-lea element Maxwell.

Parametrii modelului mecanic propus se calculează prin compararea curbelor înregistrate experimental (fig. 90) cu ecuaţia (53).

Studiile efectuate evidenţiază o comportare similară pentru gelurile de agar [26,48] şi agaroză [49]. Dar agaroza conţine, comparativ cu agarul, o cantitate mică de grupe ionizabile ($-SO_3H$), ceea ce presupune că interacţiunile electrostatice joacă un rol puţin important în mecanismul de gelificare a soluţiilor. Pe de altă parte, reprezentarea grafică a variaţiei timpului de relaxare cu inversul temperaturii permite calcularea energiei

[48] K. Arakawa, M. Watase, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 472 (1967).
[49] K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Jap., **33**, 1568 (1960).

Scanned with OKEN Scanner

de activare, a cărei valoare reprezintă aproximativ 5 kcal/mol. Ordinul de mărime al energiei de activare este acelaşi cu cel stabilit pentru scindarea legăturilor de hidrogen intermoleculare.

Aceste observaţii conduc la concluzia că instalarea şi existenţa legăturilor de hidrogen îndeplinesc o funcţie importantă în mecanismul gelificării soluţiilor de agaroză sau agar [48,49]. Mai mult chiar, se presupune că agaroza reprezintă componenta principală ce participă activ în procesul de gelificare a soluţiilor de agar [49].

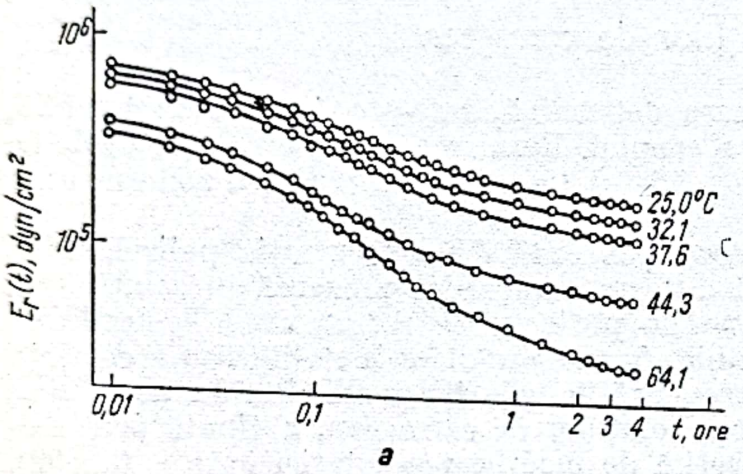


Fig. 90. — Curbele de relaxare ale efortului
a — pentru gelul de agaroză [49] (c = 2%); *b* — pentru gelul de agar [26,48] (c = 2,05%).

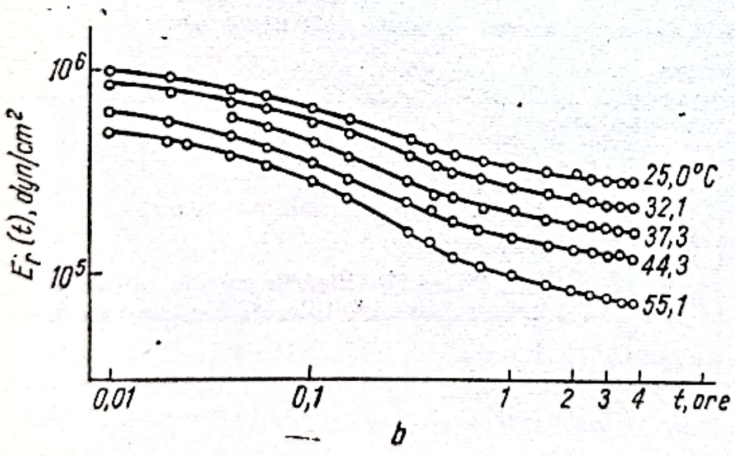
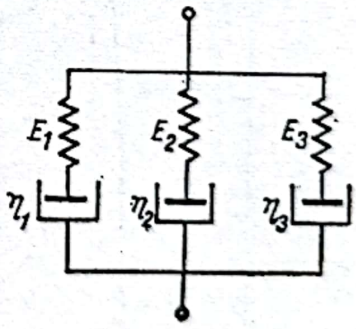


Fig. 91. — Modelul mecanic propus pentru explicarea comportării gelurilor de agar şi agaroză [49].



Studiul dependenţei capacităţii de gelificare de cantitatea de grupe esterice aduce dovezi suplimentare în sprijinul ipotezei enunţate [50]. Datele experimentale demonstrează că cele mai bune rezultate se obţin pentru valori inferioare ale conţinutului în grupe esterice (0,05 — 0,12 mol $-OSO_3H$/unitate structurală).

Prin urmare, realizarea unor geluri rezistente poate fi asigurată prin utilizarea unui agar cu un grad scăzut de substituţie (extras din

[50] Kakuzi, Katsuura, Shoozaburo, Suzuki, J. Chem. Soc. Jap., 59, 1067 (1956).

specii convenabil alese) sau prin tratarea alcalină a algelor, înainte de extracţia poliozei, în scopul scăderii conţinutului în grupe esterice [51].

Unele excepţii constatate în studiile experimentale conduc la concluzia că această capacitate de gelificare apare dependentă atît de conţinutul minim de grupe esterice, cît şi de alţi factori încă neinvestigaţi, concretizaţi în gradul de polimerizare şi neomogenitatea de compoziţie intramoleculară [50].

5.2.3. Gelificarea soluţiilor de carrageen

Capacitatea de gelificare determină, într-o măsură considerabilă, valoarea de utilizare a carrageenului. Formarea gelurilor din soluţiile de carrageen se realizează prin scăderea temperaturii sau prin adaosul unor săruri anorganice.

Rezistenţa gelului este dependentă de concentraţia polizaharidei, de temperatură şi de tipul de sare anorganică prezentă în soluţie [29,30].

Deşi literatura dispune de puţine date privitoare la gelurile de carrageen, se subliniază studiile efectuate în direcţia stabilirii unei corelaţii între structura gelului şi proprietăţile sale fizico-chimice. În acest sens se consemnează că gelificarea soluţiilor de carrageen, obţinută prin scăderea temperaturii, este însoţită de modificarea rotaţiei optice (fig. 92), explicată calitativ prin formarea unor elice duble (fig. 93).

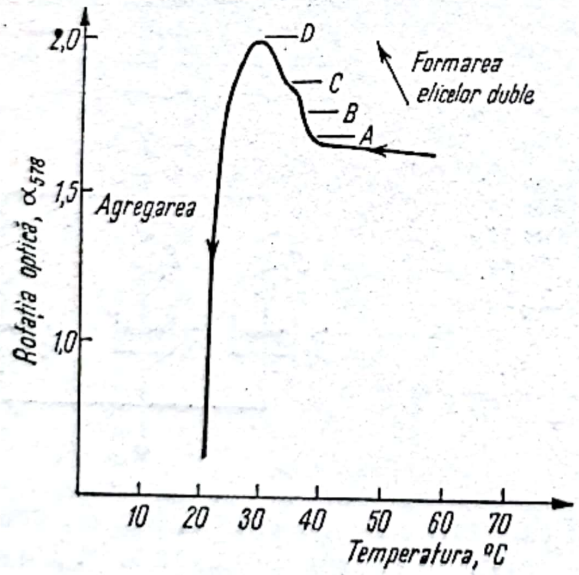


Fig. 92. — Modificările rotaţiei optice în timpul răcirii soluţiilor de *K*-carrageen [52].

Această nouă conformaţie a macromoleculelor determină o ordonare ce a putut fi pusă în evidenţă, la fracţiunea K-carrageen, prin metoda röntgenografică [52].

[51] T. C. S. Dolan, D. A. Rees, J. Chem. Soc., 35, 34 (1965).
[52] N. S. Anderson, J. W. Campbell, M. M. Harding, D. A. Rees, J. W. Samuel, J. Mol. Biol., 45, 85 (1969).

Așa cum s-a arătat anterior, carrageenul poate fi separat cu ajutorul clorurii de potasiu în două sau chiar trei fracțiuni. Dintre acestea, numai fracțiunea K, caracterizată printr-un conținut ridicat în 3,6-anhidro-D-galactoză, posedă o capacitate bună de gelificare [53].

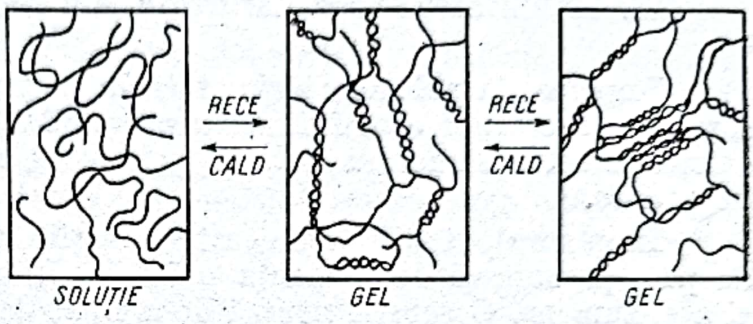


Fig. 93. — Mecanismul propus pentru gelificarea soluțiilor de carrageen[52] (elicele duble constituie „puncte de legătură" în rețeaua gelului).

Aplicarea unui tratament alcalin menajat, în prezența borohidrurii de sodiu, modifică semnificativ raportul fracțiunilor de carrageen obținute prin precipitarea cu clorură de potasiu. Odată cu aceste schimbări se semnalează o mărire a conținutului în unități de 3,6-anhidro-D-galactoză, reflectată în creșterea rezistenței gelului și scăderea solubilității sale [53] (tabela 50).

Tabela 50

Proprietățile fizico-chimice ale carrageenului înainte și după tratamentul alcalin [53]

(t = 1 oră; T = 100 °C c_{KOH} = 1 N)

Specia de algă	Înainte de tratament				După tratament			
	3,6-Anhidro-D-galactoză	Na_2SO_3, %	Rezistența gelului	Viscozitatea 100 ml/g	3,6-Anhidro-D-galactoză	Na_2SO_3, %	Rezistența gelului	Viscozitatea 100 ml/g
Chondrus crispus	23,5	32,2	280	8,7	31,5	32,0	980	6,6
Gigartina stellata	23,5	33,7	60	9,2	30,9	33,1	630	6,6
Gigartina skottsbergii	20,9	34,0	20	8,4	30,0	33,5	280	7,0

Pe baza rezultatelor prezentate se poate afirma că prezența unităților de 3,6-anhidro-D-galactoză asigură posibilitatea existenței macromoleculelor în conformația convenabilă pentru formarea elicelor duble și prin urmare determină capacitatea de gelificare a acestei polizaharide [31,53].

Din ansamblul problemelor referitoare la formarea și caracterizarea gelurilor de alginați, de agar și de carrageen, în cele de mai sus s-au reținut numai cîteva aspecte mai semnificative.

[53] O. Smidsrød, B. Larsen, .A. J. Pernas, A. Haug, Acta Chem. Scand., **21**, 2585 (1967).

Investigarea lor sistematică (alginaţi) sau sporadică (agar şi carrageen) este în esenţă determinată de valoarea de utilizare a acestor geluri.

5.3. Stabilitatea polizaharidelor din algele marine

Importanţa polizaharidelor în soluţie justifică studierea sistematică a tuturor factorilor care influenţează stabilitatea lor şi subliniază relaţia existentă între structura acestor polioze şi comportarea în reacţiile de degradare.

În general, stabilitatea acestor soluţii este afectată de temperatură, de pH, precum şi de prezenţa oxigenului, a substanţelor reducătoare şi a enzimelor. O soluţie neutră de alginat de sodiu, de exemplu, cu un grad de polimerizare moderat, convenabil protejată de acţiunea microorganismelor, poate fi păstrată timp îndelungat, la temperatură normală, fără înregistrarea unor schimbări sensibile în viscozitate. Această comportare conferă alginaţilor o valoare superioară de utilizare, în raport cu alţi compuşi coloidali, în aceleaşi condiţii de depozitare. Se constată că prezenţa acizilor ($pH < 5$) sau a alcaliilor ($pH > 9$) accelerează degradarea soluţiilor.

Dependenţa stabilităţii soluţiilor de structura polizaharidelor, de tipul alginaţilor, agarului sau carrageenului, este urmărită în cazul unor degradări hidrolitice (acidă şi alcalină), oxidative, oxido-reducătoare termice şi enzimatice.

5.3.1. Degradarea hidrolitică

5.3.1.1. Hidroliza acidă

În mecanismul de scindare a legăturilor 1,4-glicozidice, general acceptat pentru hidroliza acidă, se consideră prezente următoarele etape succesive [54]:

— protonizarea oxigenului glicozidic, care conduce la formarea acidului conjugat, în concentraţia sa de echilibru,

— descompunerea unimoleculară a acidului conjugat, cu formarea unei grupe alcoolice şi a unui ion de carboniu-oxoniu (viteză mică şi determinantă de reacţie),

— adiţia de apă la ionul de carboniu-oxoniu, cu formarea unei grupe finale reducătoare şi a unui proton.

În aceste condiţii, constantele de viteză sînt proporţionale cu activitatea protonului.

[54] T. E. Timell, Can. J. Chem., 42, 1456 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

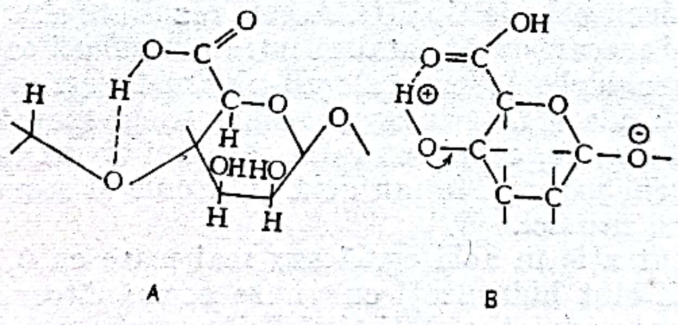
Pentru acidul alginic, unde prezența grupelor carboxilice influențează hidroliza acidă, constanta totală a vitezei de reacție (K_t) poate fi exprimată prin ecuația [55]:

$$K_t = K_{AH}\,[AH]\,[H^+] + K_{A^-}\,[A^-]\,[H^+] + K_S\,[AH], \qquad (54)$$

în care K_{AH} reprezintă constanta vitezei de hidroliză, catalizată de protoni, pentru acidul alginic nedisociat, K_A constanta vitezei de hidroliză, catalizată de protoni, pentru acidul alginic disociat, iar K_S constanta de viteză, pentru grupele carboxilice nedisociate.

Se constată că viteza de hidroliză a acidului alginic, mai mare decît a polizaharidelor neutre, tratate în condiții similare, depinde nesemnificativ de activitatea ionilor de hidrogen în intervalul de pH = 2—4 și este influențată de prezența grupelor carboxilice [55].

Poziția acestor grupe față de legătura glicozidică pledează în favoarea unei catalize acide intramoleculare (fig. 94*A*). De exemplu, pentru polizaharidele care conțin unități structurale de acid guluronic se admite o aranjare convenabilă ce sugerează posibilitatea formării unui ciclu de șase termeni (fig. 94*B*), caracterizat printr-o tendință de stabilizare a acidului conjugat încărcat pozitiv și o activare a legăturii acetalice adiacente. Existența unor astfel de ciclizări poate conduce la o cataliză intra-



A B

Fig. 94. — Influența grupei carboxilice asupra hidrolizei polizaharidei.

moleculară [56–58]. Prezența grupelor carboxilice determină un efect inductiv de stabilizare la hidroliza acidă a legăturii 1,4-glicozidice. Datele experimentale demonstrează stabilitatea mărită la hidroliză acidă a poliuronidelor, comparativ cu polizaharidele neutre, pentru cazul valorilor scăzute de pH (< 1).

Dar la un pH mai mare sau egal cu 2, poli- și oligouronidele manifestă o viteză mărită de hidroliză, în raport cu polizaharidele neutre, comportare explicată prin influența gradului de disociere a grupelor carboxilice. În acest caz se presupune instalarea unei cataliză intramoleculare prin grupele carboxilice nedisociate.

[55] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **20**, 1026 (1966).
[56] B. G. Ranby, R. H. Marchessault, J. Polym. Sci., **35**, 561 (1959).
[57] H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2591 (1958).
[58] B. Kapone, Tetrahedron Letters, 911 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

În favoarea catalizei intramoleculare pledează configuraţia sterică, care favorizează interacţiunile între grupa carboxil şi legătura glicozidică, alături de viteza de hidroliză pentru cele trei tipuri distincte de fragmente ($\overline{P}_n = 20$), separate prin hidroliza parţială a alginaţilor [59,60] (tabela 51).

Tabela 51

Viteza de degradare a fracţiunilor de alginaţi în prezenţă de acid clorhidric (0,3 N), la pH = 2,8[59]

Preparat	Acid manuronic %	K (h^{-1})	Observaţii
A	65	0,05	Structură predominant alternantă
B OM = 75 % ($\overline{P}_n = 5$)	92	0,08	60—80 % legături scindate
C OG = 75 % ($\overline{P}_n = 3,5$)	13	0,02	60—80 % legături scindate, porţiune insolubilă la pH-ul de 2,8 ce va fi degradat ulterior la pH = 3,5

Dacă o polizaharidă constituită numai din acid manuronic este hidrolizată la o viteză mai mare decît o polioză care conţine predominant acid guluronic, se aşteaptă ca dizaharidele de tip GM să fie scindate la viteze mai mari decît cele de tip MG. Aceste rezultate sînt în concordanţă cu existenţa unui mecanism de cataliză intramoleculară care se instalează în hidroliza poliuronidelor la valori ale pH-ului mai mari ca 2. Rolul acestei catalize intramoleculare în scindarea acidă este demonstrat pe macromolecula de acid alginic, constituită din cele trei tipuri de blocuri: fragmente lungi de acid manuronic sau acid guluronic şi secvenţe alternante ale celor doi acizi uronici.

La o concentraţie în acid egală sau mai mare ca 0,5 N, oligomerii OM, OG şi OGM sînt hidrolizaţi cu viteze asemănătoare ca mărime şi degradarea este aproximativ statistică. Diferenţele marcante în viteza de hidroliză înregistrate la dizaharidele OM şi OG la un pH mai mare, pot fi atribuite influenţei configuraţiei (poz. C_5) restului de acid uronic asupra vitezei de rupere a legăturii glicozidice (poz. C_4) a aceleiaşi unităţi structurale [61]. Dacă această ipoteză este verosimilă, se poate considera şi participarea anionului carboxil în reacţie.

Pe de altă parte, cinetica hidrolizei este în aceeaşi măsură explicată şi prin participarea grupelor carboxilice nedisociate care acţionează direct ca donori de protoni [55,58]. Este evident că în această cataliză intramoleculară, la hidroliza legăturilor glicozidice, grupele carboxilice disociate, sau mai probabil cele nedisociate, au un rol hotărîtor în degradarea alginaţilor în soluţii slab acide.

Hidroliza agarului aduce în discuţie posibilitatea scindării legăturilor 1,3- şi 1,4-glicozidice, influenţa grupelor esterice ($-OSO_3H$) asupra

[59] O. Smidsrød, B. Larsen, A. Haug, Carbohyd. Res., **5**, 371 (1967).
[60] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **20**, 183 (1966).
[61] O. Smidsrød, B. Larsen, T. Painter, A. Haug, Acta Chem. Scand., **23**, 1573 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

degradării polizaharidei și formarea „izoagarobiozei" [4,6-O-(3′,6′)-anhidro-aldehido-L-galactoziden)-D-galactoza][62], o dizaharidă care nu participă în structura agarului nehidrolizat.

Studiile de hidroliză acidă totală sau parțială, aplicate la determinările de structură, se limitează la evidențierea scindării neselective a legăturilor 1,3- sau 1,4-glicozidice [63].

Influența grupelor esterice, prezente în macromoleculele ce se mențin în structura agarului în timpul hidrolizei, asupra stabilității legăturilor glicozidice este studiată în raport cu poziția substituentului în veriga piranozică. Datele experimentale subliniază un efect de stabilizare a polizaharidei, indus de prezența acestor grupe în poziția C_2[64].

Comportarea carrageenului în reacțiile de hidroliză este asemănătoare cu cea descrisă pentru agar. În timpul tratamentului acid are loc scindarea rapidă a grupelor esterice din poziția C_2, hidroliza unei mici cantități de grupe sulfat din poziția C_6 și ruperea legăturilor glicozidice. Ca și în cazul precedent, se constată stabilizarea legăturii glicozidice proprii anhidromonozei cu substituenți de tip $-OSO_3H$ (în poziția C_2).

La pH mai mic sau egal cu 3,5 și la temperatura obișnuită are loc depolimerizarea carrageenului. Ridicarea temperaturii conduce la creșterea vitezei de degradare.

5.3.1.2. Hidroliza alcalină

Hidroliza alcalină a soluțiilor de alginat evidențiază o descreștere a vitezei de hidroliză cu scăderea pH-ului (fig. 95) și o reacție de β-alcoxi-

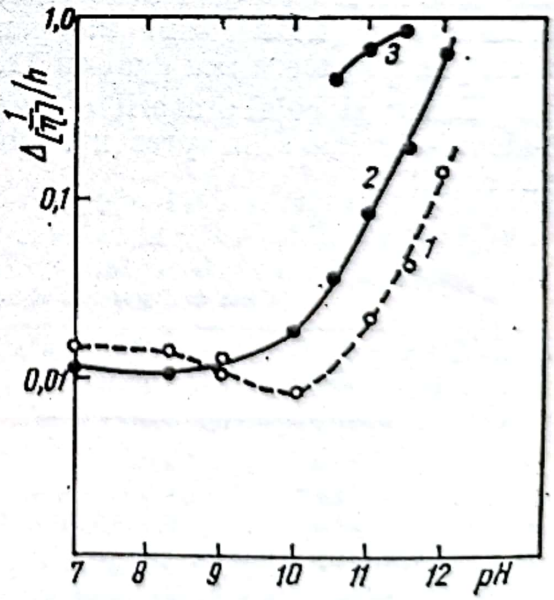


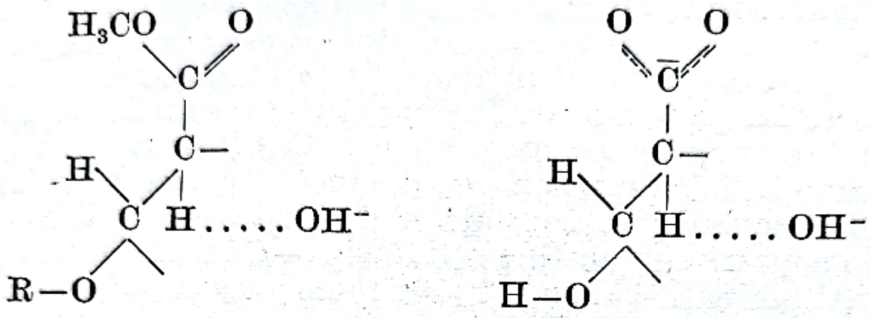
Fig. 95. — Variația vitezei de hidroliză alcalină a alginatului cu pH-ul[65].

1 — soluție tampon glicină, clorură de sodiu 0,1 N; 2 — soluție tampon glicină, clorură de sodiu 1 N; 3 — soluție tampon glicină, carbonat de sodiu 1 N.

[62] C. Araki, K. Arai, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 1452 (1967).
[63] C. Araki, J. Chem. Soc. Jap., **65**, 533, 637 (1944).
C. Araki, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **33**, 291 (1960).
[64] D. A. Rees, J. Chem. Soc., 1821 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

eliminare care conduce la compuşi nesaturaţi [65]. Mecanismul reacţiilor de β-eliminare presupune atacul nucleofil al ionului de hidroxil asupra atomului de hidrogen din poziţia C_5. Efectul atrăgător de electroni al grupei carboxilice din poziţia C_6 este considerat de mare importanţă în izolarea atomului de hidrogen. Cînd gruparea din poziţia C_6 este un carboxil, cu un efect mai puţin pronunţat decît esterul (de ex. esterul metilic al acidului alginic), nu facilitează extragerea hidrogenului din poziţia C_5. În consecinţă şi viteza de degradare este de aproximativ 10^4—10^5 ori mai mică decît a acidului alginic esterificat.



(55)

Se constată că viteza de depolimerizare a alginatului în domeniul de pH mai mare ca 11, este dependentă de tăria ionică, de natura cationilor şi de concentraţia ionilor de hidroxil sau a altor anioni (carbonat sau fosfat) prezenţi în sistemul de reacţie.

Rezultatele evidenţiază că degradarea alcalină este o reacţie catalizată de baze. Depolimerizarea statistică (măsurată prin scăderea viscozităţii) şi formarea derivaţilor nesaturaţi, determinaţi cantitativ cu acid tiobarbituric (TBA), sînt independente de viteza de reacţie realizată la un pH mai mare sau egal cu 11.

Haug şi colaboratorii efectuează un studiu cinetic al reacţiei de β-alcoxi-eliminare în prezenţa soluţiilor de carbonat de sodiu 1M [65] (tabela 52).

Tabela 52

Viteza de degradare a alginatului în soluţie tampon de carbonat[65]

pH	K_{OH^-} [OH]	$K_{CO_3^{2-}}$ $[CO_3^{2-}]$	r*	
			calculat	găsit
10,55	0,02	0,47	0,49	0,46
11,00	0,06	0,615	0,675	0,68
11,45	0,17	0,695	0,865	0,83

* Viteza de degradare, $r = K_{OH^-}\,[OH^-] + K_{CO_3^{2-}}\,[CO_3^{2-}]$, în care K_{OH^-} reprezintă constanta care include concentraţia constantă a alginatului, OH^- activitatea ionilor de hidroxil, iar CO_3^{2-} concentraţia anionului carbonat.

[65] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand. 2859 (1967).

Într-o soluție care conține fosfat de potasiu 1 M (pH = 12), viteza de degradare la 100°C corespunde la aproximativ 5% din legăturile 1,4-glicozidice scindate într-o oră, valoare egală cu 40% din viteza de depolimerizare în acid clorhidric 0,1 N la aceeași temperatură [65].

În cazul hidrolizei alcaline a polizaharidelor de tipul agarului și carrageenului, coexistența legăturilor 1,3- și 1,4-glicozidice ar trebui, teoretic, să determine un mecanism particular de reacție care, practic, nu a putut fi încă demonstrat.

Studiile experimentale evidențiază că tratarea menajată în mediu alcalin a poliozelor conduce la scăderea conținutului de grupe sulfat esterice din poziția C_6 [51] și apariția unităților de 3,6-anhidro-D-galactoză-2--sulfat pe lanțul macromolecular de carrageen [64].

Ca un efect al acestor transformări se înregistrează o îmbunătățire a capacității de gelificare a soluțiilor de agar și carrageen.

5.3.2. Degradarea oxidativă

În procesele de prelucrare sau utilizare, polizaharidele de tipul alginaților, agarului sau carrageenului sînt supuse la acțiunea oxidanților. Dar reacția de oxidare prezintă și un deosebit interes științific deoarece prin oxidarea selectivă, în prezența diferiților agenți, se realizează modificarea poliozelor, cu apariția unor produși caracteristici de importanță mare în definirea structurii.

Procesele de oxidare parțială a grupelor hidroxilice secundare sînt însoțite, în general, de o scădere a gradului de polimerizare.

Reacția cu acid periodic are loc la grupările hidroxilice secundare, cu oxidarea lor la grupe aldehidice și ruperea concomitentă a legăturii $C_2—C_3$ din ciclul piranozic [66].

Oxidarea unui alginat în soluție de periodat de sodiu (0,01 M) determină un consum de reactiv ce se limitează la 0,45—0,50 moli/unitate de acid anhidrohexuronic. Această primă limită de oxidare este independentă de concentrația alginatului.

După reducere ulterioară, polizaharida devine din nou susceptibilă la oxidare, pînă la o valoare de 0,95 moli de oxidant/unitate de acid hexuronic. O a doua reducere, conduce la un consum apropiat de limita teoretică (1,0 moli) [67].

Dacă grupele aldehidice ale unităților structurale oxidate formează semiacetali cu grupele hidroxilice ale unităților neoxidate, situate în poziții izolate în aceeași macromoleculă, alginatul supus la oxidare „limitată" se va prezenta ca o macromoleculă rigidă și compactă. Modelul

---

[66] Z. A. Rogovin, N. N. Sorîghina, *Chimia celulozei și a substanțelor însoțitoare*, trad. din limba rusă, Edit. tehnică, București, 1958, p. 328.

[67] B. Larsen, T. J. Painter, Carbohyd. Res., **10**, 186 (1969).

molecular permite instalarea unei legături acetalice, cu apariţia unui ciclu netensionat de şase termeni (fig. 96).

Dacă se consideră că procesul de oxidare are loc într-o manieră statistică, că numai o unitate structurală din lanţul macromolecular se oxidează şi că două unităţi învecinate sînt protejate, se poate calcula prima limită de oxidare, reprezentată prin consumul de 0,84 moli periodat/ /unitate structurală. La acest prim stadiu se presupune că macromolecula conţine, pe lîngă secvenţele alternante de unităţi structurale oxidate sau neoxidate, şi două unităţi consecutive neoxidate (fig. 97). După

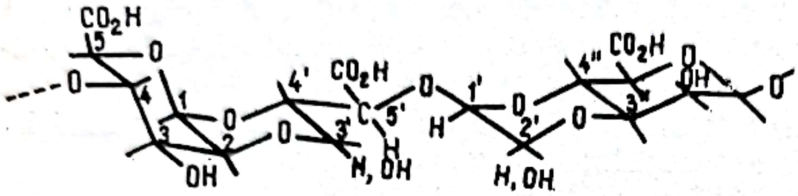
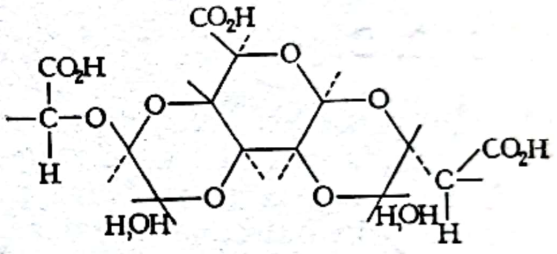


Fig. 96. — Un centru oxidat pe lanţul de alginat[66,67].

Fig. 97. — Unitate de acid hexuronic neoxidată cu două unităţi învecinate oxidate [66,67].



reducere, o viitoare oxidare conduce la atacul tuturor unităţilor structurale izolate şi neoxidate, procesul privind numai cîte o unitate structurală din fiecare dublet neoxidat. Această comportare anormală, concre-

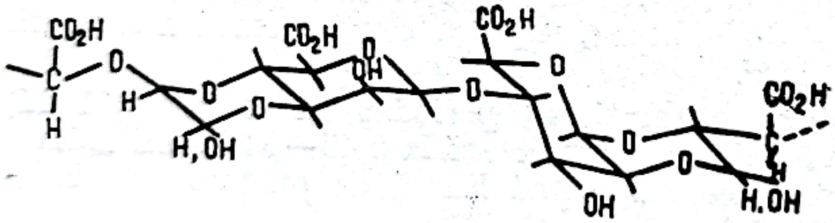
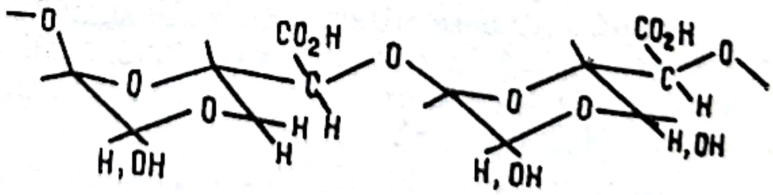


Fig. 98. — Un dublet neoxidat cu fiecare unitate protejată de o alta învecinată oxidată [68].

Fig. 99. — Principala unitate care se repetă în lanţul macromolecular după a doua oxidare-limită[68].



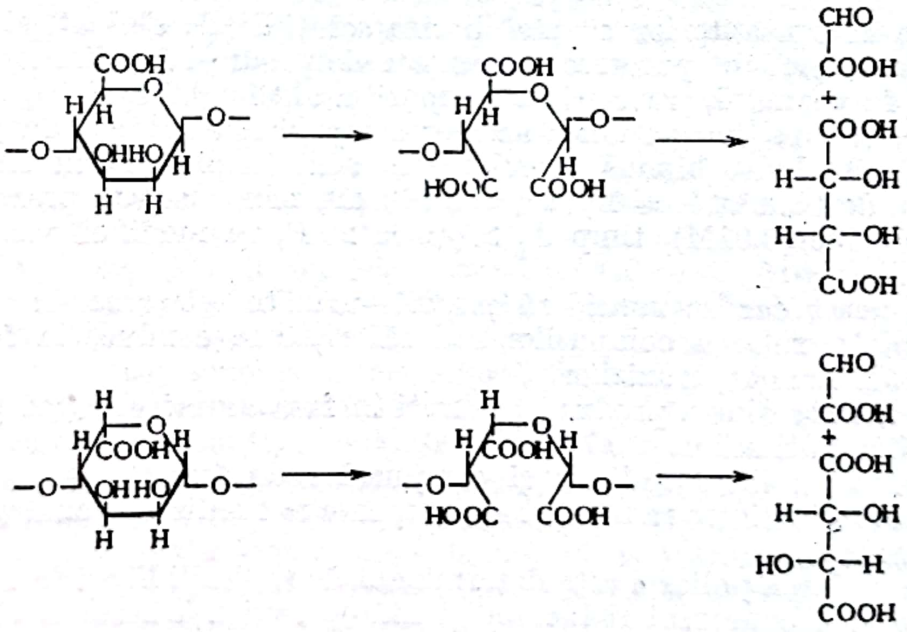
tizată în rezistenţa parţială a alginatului la acţiunea periodatului, este determinată de legăturile semiacetalice intramoleculare formate în cicluri de şase termeni, cu rotaţie optică proprie [68] (fig. 98 şi 99).

[68] T. J. Painter, B. Larsen, Acta Chem. Scand., 24, 813 (1970).

Masa moleculară a alginatului rămîne însă mare ($>20\,000$), ceea ce exclude intervenția unei degradări în acest stadiu. Desigur că rezistența parțială la oxidare, pe care o manifestă alginatul, poate fi corelată cu raportul de compoziție (M/G), modul de secvențare și conformația macromoleculei. Metilalginatul manifestă aceeași comportare la oxidare, ceea ce demonstrează că efectul inductiv catalitic, exercitat de anionul carboxil asupra legăturilor semiacetalice, nu are o influență hotărîtoare.

În cazul polizaharidelor oxidate „normal" se presupune instalarea unui echilibru de structuri între interunitățile semiacetalice ciclice, forma de lanț deschis cu grupări aldehidice libere și intraunitățile semiacetalice [68]. La alginați, acest echilibru se deplasează în favoarea interunităților semiacetalice, încît protecția față de o viitoare oxidare este virtual completă. De asemenea, în cazul acestor polioze trebuie considerată stabilitatea extremă a interunităților semiacetalice, atribuită absenței grupelor hidroxilice din poziția C_6, care ar putea intra în formarea ciclurilor de intraunități semiacetalice competitive, cu schimbarea poziției de echilibru.

Oxidarea acidului alginic (M/G = 7/3), cu hipoclorit de sodiu la diferite valori de pH (3—11) are loc cu scindarea legăturii C_2—C_3 a ciclului piranozic [69] (ec. 56)).



(56)

Degradarea oxidativă a agarului și carrageenului este consemnată numai în studiile de elucidare a structurii lor [70]. În cazul oxidării cu periodat, se remarcă scindarea selectivă a legăturii C_2—C_3, numai în cazul unităților nesubstituite.

[69] R. L. Whistler, R. G. Schweiger, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5701 (1958).
[70] C. Araki, K. Arai, S. Hirase, Bull. Chem. Soc. Jap., **40**, 959 (1967), D. A. Rees, J. Chem. Soc., 1821 (1963).

Datele experimentale demonstrează păstrarea integrităţii ciclurilor piranozice (fig. 100), substituite în poziţia C_2 sau C_3.

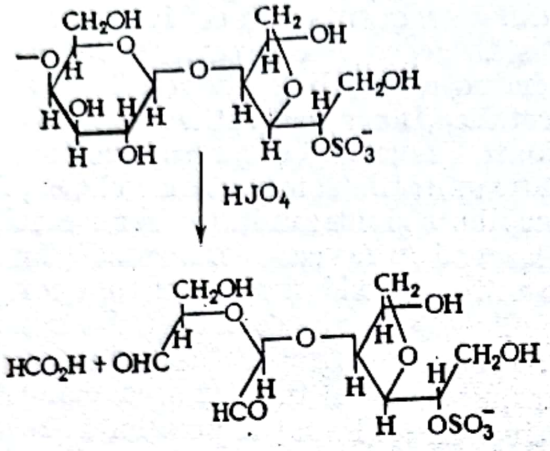


Fig. 100. — Degradarea oxidativă a carrageenului [70].

5.3.3. Degradarea oxido-reducătoare

S-a arătat anterior că stabilitatea soluţiilor de alginat, şi implicit viscozitatea lor, sînt puternic influenţate de produşii fenolici reducători, de tipul fucosanului, prezenţi în compoziţia algelor brune [71].

Degradarea sub acţiunea acestor compuşi se realizează la pH = 6, în soluţie de hidrochinonă, floroglucină, acid tioglicolic sau cisteină [72]. O soluţie de alginat ($c = 1\%$; $\eta = 3\,000$ cP) menţinută în prezenţa acidului ascorbic (0,01M), timp de 3 ore la 20°C, îşi modifică viscozitatea la 9 cP.

În acest caz se consideră posibile următoarele reacţii:

— autooxidarea compuşilor reducători, care conduce la formarea hidroperoxizilor şi peroxizilor,

— reacţia dintre produşii obţinuţi în faza anterioară (ex. peroxid) cu apariţia radicalilor,

— reacţia între radicali şi compusul reducător,

— reacţia dintre radicali şi alginat, care se finalizează cu degradarea polizaharidei.

Degradarea poliozei este determinată de radicalii liberi formaţi prin reacţia dintre compusul reducător şi hidroperoxizi. Diferenţa observată în gradul de avansare al degradării, în raport cu diverşi compuşi reducători, se presupune că s-ar datora capacităţii diferite de formare şi distrugere a radicalilor liberi.

Prin adaosul de apă oxigenată la soluţia de alginat se elimină prima reacţie. La degradarea poliozei în prezenţa ionilor feroşi, în aceleaşi condiţii (pH = 6; concentraţia apei oxigenate 0,1M), viteza de reacţie,

---

[71] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **17**, 1473 (1963).
[72] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **17**, 2628 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

corelată cu concentrația apei oxigenate și a ionilor de metal, sugerează că, în cazul considerat, reacția de degradare devine predominantă [73].

5.3.4. Degradarea termică

Degradarea termică, însoțită de cele mai multe ori de hidroliză, este condiționată de valoarea și durata acțiunii temperaturii. Urmărind influența temperaturii (50—120°C, timp de 1—5 ore) asupra unei soluții de alginat de sodiu, de exemplu, se constată o scădere a pH-ului [74] și a viscozității [75]. Micșorarea viscozității este mai pronunțată la alginații cu un conținut predominant în acid guluronic [76].

Sub acțiunea temperaturii, acidul alginic și alginatul de sodiu au comportări similare. După cum este de așteptat, ambii compuși macromoleculari vor fi degradați mai repede în stare umedă decît în stare uscată (60—70°). Reducerea viscozității acidului alginic în stare umedă este însă mai mare decît în cazul alginatului de sodiu.

Acidul alginic se degradează încet la temperaturi scăzute și repede în domeniul celor ridicate. Prezența urmelor de acizi minerali, caz general întîlnit în practică, accelerează această depolimerizare.

Stabilitatea termică a soluțiilor de alginat funcție de pH este urmărită prin scăderea viscozității, cu utilizarea sistemelor tampon în intervalele de pH 4—8, 8—11, 12—13 (tăria ionică 0,2)[77].

Se constată o dependență a degradării de variația pH-ului cu un minim pronunțat în intervalul de pH = 5—10. În cazul degradării termice se presupune instalarea unei reacții de β-eliminare, cu formarea unor derivați de acizi uronici α, β-nesaturați. Rolul reacției de β-eliminare în degradarea alginatului depinde sensibil de valoarea pH-ului [77]. Astfel, la un pH mai mare ca 10, creșterea vitezei de degradare se datorește tocmai acestor reacții de β-eliminare intensificate. Pentru valori ale pH-ului mai mici ca 5 se remarcă intervenția hidrolizei catalizate de proton. Aparenta descreștere în viteza de reacție, la pH = 12,7, se atribuie degradării derivaților nesaturați ai acidului uronic în mediu alcalin.

Procesul de degradare este accelerat de urmele de alcalii sau acid provenite din procedeele de prelucrare (cu influențe semnificative pentru pH mai mare ca 10 și mai mic ca 5) sau substanțele reducătoare în domeniul de pH = 4—11 [78], în special în cazul alginatului din specia *A. nodosum*. Degradarea este pronunțată în prezența compușilor reducători (ex. fucosan), iar stabilitatea soluțiilor de alginați, extrași din *A. nodosum*, este diferită de a celor izolați din specii cu un conținut neimportant de compuși

---

[73] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., 19, 143 (1965).
[74] F. Kasahara, Kôgyô Kagaku Zasshi, **62**, 849 (1959).
[75] S. Hisatsuga, M. Mutsuo, Kôgyô Kagaku Zasshi, **63**, 2183 (1960).
[76] L. Langmack, Kolloid, Z., **156**, 32 (1958).
[77] A. Haug, B. Larsen, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **17**, 1466 (1963).
[78] O. Smidsrød, A. Haug, B. Larsen, Acta Chem. Scand., **17**, 1473 (1963).

fenolici (ex. sp. *L. digitata*). Inconvenientul poate fi înlăturat prin tratarea algelor cu o soluţie de aldehidă formică. În acest mod se pot explica diferenţele de viscozitate ale alginaţilor izolaţi din cele două specii [79], determinate de depolimerizarea polizaharidei sub influenţa compuşilor existenţi în alge sau în urma proceselor de extracţie şi purificare.

5.3.5. Degradarea enzimatică

Depolimerizarea acizilor poliuronici prin intermediul enzimelor din diferite surse are loc printr-un mecanism de „transeliminare", cu formarea unor produşi 4,5-Δ-nesaturaţi.

Alginaza, o enzimă extracelulară izolată din *Alginovibrio aquatilis* [80], conduce la hidroliza alginatului de sodiu şi obţinerea unor astfel de oligouronide α, β-nesaturate [81].

Alginazele izolate din *Agarbacterium alginicum* [82] realizează degradarea alginatului de sodiu pînă la monomeri. Enzimele separate din *Pseudomonas alginoliquefaciens* hidrolizează polizaharida după 3 ore (40°C), cu formarea oligouronidelor nesaturate (fig. 101). Analiza hidro-

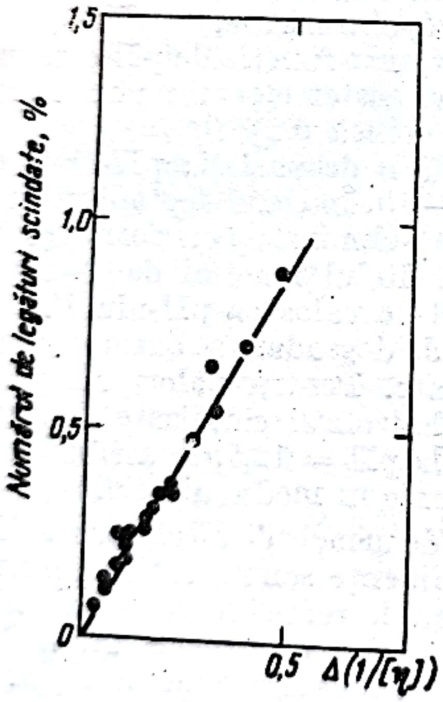


Fig. 101. — Corelaţia între scăderea viscozităţii şi numărul de legături scindate la degradarea enzimatică a alginatului [82].

lizatelor de triuronide, realizate din oligouronide, evidenţiază aceeaşi coexistenţă a monomerilor, acidul D-manuronic şi acidul L-guluronic, în macromolecula de alginat.

[79] A. Haug, O. Smidsrød, Acta Chem. Scand., **16**, 1569 (1962).
[80] K. E. Eimhyellen, P. A. Rosness, E. Hegge, Acta Chem. Scand., **17**, 901 (1963).
[81] I. Tsujino, T. Saito, Nature, **192**, 970 (1961).
[82] A. K. Williams, R. G. Eagon, Can. J. Microb., **8**, 649 (1962).

Scanned with OKEN Scanner

Degradarea enzimatică poate fi prevenită prin adăugarea unor substanțe cu acțiune conservantă ca : aldehidă formică, *o*-fenilfenol sau pentaclorfenol (2—3 g%) și esteri ai acidului *p*-hidroxibenzoic [14].

Rezistența agarului și carrageenului la acțiunea enzimelor justifică utilizarea acestor polioze ca medii de cultură pentru diferite microorganisme [83]. Totuși se semnalează degradarea acestor polizaharide prin intervenția unor enzime de tipul agarazei (extrasă din *Pseudomonas atlantica*) sau K-carrageenazei (din *Pseudomonas carrageenivora*)[84].

Din *Pseudomonas kytoensis* se separă o enzimă care degradează agaroza pînă la un tetramer (neoagarotetroza)[85].

Departe de a epuiza problemele referitoare la unele comportări particulare ale polizaharidelor izolate din algele marine, în acest capitol s-a accentuat numai asupra proprietăților care stau la baza celor mai importante utilizări.

---

[83] V. Chapmen, *Morskie vodorosli i ih ispolizovanie*, trad. din limba engleză, Moscova, 1950.
[84] W. Yaphe, Canad. J. Bot., **37**, 751 (1959).
[85] C. Araki, K. Arai, Bull. Chem. Soc. Jap., **30**, 287 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL 6

DOMENII DE UTILIZARE ALE ALGELOR MARINE

Cu toate că algele marine sînt cunoscute şi folosite din timpuri străvechi în alimentaţie, medicină şi fertilizarea solului, ele constituie numai de puţină vreme un subiect tratat pe o bază ştiinţifică. Astăzi, cercetători din întreaga lume caută să elucideze problemele legate de explorarea şi exploatarea acestei preţioase flore marine. Studiile privitoare la biologia şi chimia algelor, sau cele axate pe optimizarea procedeelor tehnologice existente de valorificare, reprezintă de fapt măsura valorii de utilizare a acestor plante subacvatice în diversele ramuri de activitate.

În condiţiile în care se ia în discuţie aportul pe care algele îl aduc omenirii, apare obligatorie şi considerarea a trei aspecte legate de rolul lor în contextul ecologic, de utilizarea directă după recoltare şi de industrializarea principalilor constituenţi chimici separaţi prin prelucrare.

Aceste trei mari direcţii de valorificare cuprind în realitate o multitudine de posibilităţi de aplicaţie practică, din care vor fi discutate sumar, cîteva din cele mai reprezentative.

6.1. Importanţa algelor în viaţa mărilor

Este cunoscut rolul algelor în echilibrul biologic prin contribuţia lor în purificarea apelor sau la hrana animalelor subacvatice.

Dacă se consideră numai problema purificării apelor, care reprezintă o necesitate atît pentru întreaga comunitate acvatică cît şi pentru om, se observă că aceste alge participă la asigurarea oxigenului biologic necesar şi la preluarea unor elemente poluante în cantităţi considerabile.

Capacitatea de colectare a elementelor din mediul acvatic înconjurător stă la baza utilizării plantelor ca agenţi depoluanţi pentru substanţele radioactive, ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{106}Rb, ^{89}Sr, ^{54}Mn[1-3]. În acest sens, concluziile unor cercetători indieni consemnează că radioactivitatea apei de mare poate fi redusă cu 50%, funcţie de specia de algă şi de izotopul

[1] J. M. Parekh, T. S. Talreja, B. J. Bhalala, Y. A. Doshi, Curr. Sci., 38, 308 (1969).
[2] G. G. Polikarpov, G. L. Kulebakina, *Radioekologicheskie Issled. Sredizemnogo Morya*, Edit. Naukova Dumka, Kiev, 1970, p. 138.
[3] G. L. Kulebakina, *Radioekologicheskie Issled. Sredizemnogo Morya*, Edit. Naukova Dumka, Kiev, 1970, p. 134.

Scanned with OKEN Scanner

existent. În timp ce algele verzi (sp. *Enteromorpha*) colectează aproximativ 60—90% din izotopul ^{65}Zn, algele brune (sp. *Sargassum*) separă aproximativ 20—30% din ^{90}Sr.

Funcţie de starea în care se prezintă elementul, nivelul radiaţiei (optim 10^{-10}—10^{-11} Curie), salinitatea apei, caracteristicile şi densitatea speciei în zona contaminată, se poate preciza eficienţa depoluării realizată prin intervenţia acestor alge marine [1-3] (tabela 53).

Tabela 53

Capacitatea de acumulare a unor izotopi radioactivi funcţie de clasa de alge

Clasa de alge	Coeficientul de acumulare (concentraţia izotopului/unitatea de masă de substanţă uscată) pentru	
	^{89}Sr	^{54}Mn
Chlorophyta	0,33—5,00	490—1 600
Phaeophyta	1,00—2,00	140—5 800
Rhodophyta	11,00—23,00	430—2 500

Procedeul are însă utilizări limitate. Dezavantajele, deocamdată de neînlăturat, sînt legate de perimetrul restrîns de acţiune al algelor, dependent de existenţa şi densitatea speciilor convenabile captării izotopilor şi de unii factori ecologici care contribuie la diminuarea influenţei plantelor în zonele contaminate.

Se demonstrează totuşi că depoluarea apelor, problemă de mare actualitate, este parţial rezolvată prin participarea acestor plante subacvatice. Alături de funcţia de agenţi de decontaminare trebuie subliniat şi rolul de indicator al gradului de poluare pe care îl posedă unele alge caracterizate printr-o limită de rezistenţă.

6.2. Domenii de utilizare ale algelor marine neprelucrate

Utilizarea directă a algelor marine după recoltare prezintă o mare importanţă în hrana omului, animalelor şi fertilizarea solului. Această formă de valorificare brută şi economică, cunoscută şi folosită în decursul secolelor, se mai păstrează şi astăzi în ţările ce dispun de cantităţi importante de alge.

6.2.1. Algele marine în hrana omului

În acest scop se utilizează algele apreciate pentru conţinutul lor de săruri minerale, polizaharide, proteine, grăsimi (tabela 54), vitamine şi urme de elemente (Sr, Mg, Mn, V, Co, I) indispensabile organismului uman.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 54

Compoziția chimică a unor tipuri de alge utilizate în alimentația omului [4]

Specia de alge	Apă %	Proteine %	Grăsimi %	Polizaharide %	Cenușă %
Porphyra sp.	15,48	34,35	0,65	38,83	10,69
L. angustata	25,94	6,72	1,73	38,32	27,29
Enteromorpha sp.	13,53	19,35	1,73	46,18	19,21
Hijikia fusiformae	15,74	11,37	0,49	54,84	31,35

Folosirea algelor în alimentație este cunoscută în multe țări ale lumii. În Japonia se folosesc preparate culinare din diferite specii de alge [5,6]: *kanten* (sp. de alge roșii), utilizat la jeleuri, supe și prăjituri; *asaksanori*, *nori* (sp. *Porphyra tenera*) și *aonori* (sp. *Monostroma*) pentru supe, sau ca ingrediente în unele mîncăruri (pește, carne, orez); *kombu* (sp. *Laminaria*) sub forma unor „grisine" pentru ceai sau ca adaos la alte alimente; *aokombu* (sp. *Alaria*). Producția anuală de *kombu* se ridică la aproximativ 5 000 t. Preparatele japoneze *funori* (sp. *Gloiopeltis*) și *wakambu* (sp. *Undaria*) completează gama acestor apreciate produse alimentare. În general, preparatele culinare mai folosesc alături de speciile enumerate și alte alge verzi (*Ulva lactuca* sp. *Enteromorpha*, *Codium* și *Caulerpa*) sau roșii (sp. *Nemalion* și *Chondrus*). În America de Sud sînt consumate preparatele culinare *cachiyngo* (sp. *Durvillea*). În insulele Hawaii și Filipine se consumă cantități mari de *Porphyra* și *Laminaria saccharina* [6].

În Europa, în special Scoția, Irlanda, Norvegia folosesc algele marine la prepararea unor supe (sp. *Alaria esculenta*) și compoturi (*Porphyra laciniata*, *Chondrus crispus*, *Gelidium corneum* și *Rhodymenia palmata*). În Franța se utilizează de preferință speciile *de Laminaria* [5].

Pe litoralul românesc existența unor cantități mari de *Ulva lactuca* („sălățica" de mare) constituie o rezervă ce poate intra în circuitul alimentar prin participarea sa în unele preparate culinare.

Resursele de hrană sînt astăzi suficiente pentru cele peste 3,5 miliarde de locuitori ai globului. Permanenta dezvoltare demografică impune folosirea rațională a tuturor posibilităților de extindere a resurselor alimentare. Din această cauză produsele apelor, alături de cele terestre, vor cunoaște în viitor o exploatare dirijată și intensă.

Dacă se va extinde cultura accelerată a algelor, omenirea va dispune de o importantă sursă de hrană. Această idee apare perfect conturată în cuvintele exploratorului Cousteau: „Viitorul omului depinde de felul în care va ști să exploateze marea".

---

[4] Shokuda Sanro, Iwamoto Iasîmi, *Suisan Shokubuzu Kaku*, Edit. Koseisha Koseikaku, 1963.

[5] E. Teuscher, Biol. Rundsch., 5, 1 (1967).

[6] A. Ionescu, *Lumea algelor*, Edit. științifică, București, 1973, p. 122.

6.2.2. Algele marine în hrana animalelor

Țările maritime, în special Norvegia, Irlanda, Noua Zeelandă, Japonia sau Filipine folosesc algele direct sub formă de nutreț în alimentația animalelor domestice [6].

Pregătirea speciilor de alge (ex. *Fucus*, *Laminaria*, *Alaria*, *Chorda*, *Pelvetia*, *Phyllophora*) pentru furajare presupune, în principiu, o tratare cu soluție de acid clorhidric (1%) sau hidroxid de calciu (0,5%), urmată de spălări repetate și uscare la aer.

Introducerea algelor în nutriția animalelor se recomandă a fi făcută gradat, în amestec cu alte furaje. În acest sens se precizează că adaosul cantitativ de alge nu trebuie să depășească 30% din totalul nutrețului, pentru asigurarea unei asimilații complete [4].

O identificare a speciilor de alge folosite în zootehnie elimină eventualele intoxicări posibile determinate de concentrarea excesivă a unor compuși chimici [6] (ex. iod, substanțe radioactive).

Sub aspectul aportului nutritiv și al ușurinței în asimilație, algele marine pot fi utilizate cu succes sub formă de făină, cu un conținut important de proteine, polizaharide, vitamine și substanțe minerale [5].

Alături de folosirea directă a algelor în nutrețuri se consemnează utilizarea reziduurilor rezultate după prelucrarea chimică (separarea polizaharidelor)[8]. Această direcție nouă se înscrie în sfera eforturilor de valorificare completă a plantelor marine.

6.2.3. Algele marine în fertilizarea solului

Îngrășămintele de alge sînt caracterizate prin cîteva proprietăți deosebit de valoroase pentru agricultură. Astfel, algele absorb și conservă umiditatea, afînează solul, nu sînt contaminate de semințe sau larve dăunătoare și constituie o sursă de azot și metale (sodiu, potasiu)[6]. Prin conținutul în clorură de sodiu și iod, ele aduc un aport important în combaterea dăunătorilor (insecte)[4].

De cele mai multe ori algele sînt folosite pentru fertilizarea solului, în straturi ce alternează cu alte îngrășăminte naturale. În India au fost redate agriculturii suprafețe mari de terenuri neproductive, fertilizate prin populare cu specia *Nostoc commune* [6].

Speciile de *Alaria*, *Macrocystis*, *Sargassum* sau *Caliblepharis* sînt utilizate obișnuit ca îngrășăminte în agricultură [7].

Pentru țara noastră, existența speciilor *Ulva*, *Enteromorpha* și *Cladophora* reprezintă o rezervă de alge utilizabilă în operațiunile de fertilizare.

---

[7] Noemi Offermans Castillo, Ann. Fac. Quim. Univ. Chille, **18**, 120 (1966).
[8] M. G. Pertoldi, L. G. Favretto, L. Favretto, Tehnica Ital., **34**, 11 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

Algele marine se folosesc în agricultură direct după recoltare prin simplă împrăştiere pe soluri, după depozitare şi putrezire, sau sub formă de făină şi cenuşă [4].

6.3. Domenii de utilizare ale principalilor constituenţi separaţi din algele marine

Tratarea acestei probleme nu urmăreşte o descriere minuţioasă a utilizării principalelor polizaharide izolate din algele marine pe domenii înguste de aplicabilitate, ci mai degrabă caută să alcătuiască o bază de informaţii care să cuprindă posibilităţile de selecţionare şi folosire eficientă a acestor produse.

Privite în ansamblu, aceste utilizări sînt dispersate în industrii sau manufacturi cu profile variate (tabela 55) şi reclamă cantităţi mai mult sau mai puţin mari din aceşti compuşi macromoleculari.

Încă de la început se subliniază că folosirea unei polizaharide într-un domeniu particular este determinată de structura şi calitatea produsului ales. Nu întotdeauna este posibil să se decidă asupra proprietăţilor fizice sau chimice care să servească drept criteriu în alegerea celui mai convenabil tip de polizaharidă în vederea scopului propus. De exemplu, o soluţie de alginat are proprietatea de a menţine uleiul în emulsie (rol de stabilizator), dar tot ea are capacitatea de a acţiona drept coagulant pentru latexurile de cauciuc. Acest efect este, probabil, dependent de natura filmului adsorbit pe particulele de cauciuc existente în latex [9].

În alte cazuri, criteriul de alegere a unei polizaharide este condiţionat de unele considerente de ordin secundar. Atît alginatul cît şi agarul se folosesc la îngroşarea pastelor de coloranţi pentru imprimeria textilă. În cazul vopsirilor prin intermediul coloranţilor reactivi (care instalează legături chimice cu fibrele de celuloză) soluţiile de alginaţi sînt preferate celor de agar, deoarece poliuronida nu reacţionează cu tipul de colorant utilizat (excepţie coloranţii tip Procion).

Pentru alte clase de coloranţi, alginaţii sînt recomandaţi ca agenţi de îngroşare ai pastelor de imprimerie, deoarece alături de viscozitatea soluţiilor nu trebuie neglijată nici importanţa sarcinilor electrice pe care le posedă polianionii. De aceea, în pastele de imprimare alginaţii îndeplinesc atît rolul de agent de îngroşare, cît şi cel de agent de transfer al colorantului de la pastă la fibra textilă.

Din cele discutate se desprinde dependenţa între structură-proprietăţi şi posibilităţile de utilizare ale acestor polizaharide. Ca o exemplificare a acestei corelaţii se citează tipurile de alginaţi de provenienţă industrială ce posedă o viscozitate cuprinsă între 3 şi 10 000 cP, corespunzătoare unor grade de polimerizare situate în limitele 80—860, care determină şi domeniul de aplicabilitate (tabela 56).

[9] R. H. McDowell, *Properties of Alginates*, AII., Litofax, London, 1963.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 55

Domeniile de utilizare ale principalelor polizaharide din algele marine

Utilizate la obținerea de :	Acțiunea care stă la baza utilizării :	Aplicații	Polizaharide recomandate
Produse alimentare	Agent de îngroșare, emulsionare, gelifiere stabilizare, floculare sau umflare, adeziv Reglează cristalizarea zaharurilor, apei, sărurilor Agent antioxidant (împreună cu acidul ascorbic)	Creme, vin, ulei, zahăr, patiserie, produse de cofetărie, suc de fructe, oțet, lactate, mezeluri, conserve, sosuri, muștar, maioneză, dulceață, produse dietetice	Alginați agar carrageen
		Conservarea peștelui	Carrageen
Produse farmaceutice	Agent de umflare, îngroșare, emulsionare, gelificare, aglomerant (liant) și dezintegrant al tabletelor	Drageuri, tablete, supozitoare, siropuri, unguente	Alginați agar carrageen
	Stabilizarea suspensiilor	Suspensii de sulfat de bariu în radiologie	Agar
	Agenți hemostatici, în contact cu sîngele se gelatinează și se resorb	Pansamente, vată	Alginați
	Imunizare Antivirotică	Preparate cu principii active (anticorpi sp.) Medicamente antigripale	Carrageen
Produse cosmetice	Agenți de îngroșare, emulsionare, stabilizare, agenți de suspensie	Detergenți, creme, șamponuri, loțiuni, pastă de dinți, săpunuri, sprayuri	Alginați agar carrageen
Produse textile	Agenți de îngroșare, încleiere, apretare, impermeabilizare și stabilizarea coloranților	Imprimare, ancolaj	Alginați agar
Produse din piele și articole de întreținere a acestora	Agent de apret, finisaj, stabilizare și fixare a pigmenților	La apretarea suprafețelor înainte de tratare cu rășini, la prepararea suspensiilor și fixarea pigmenților	Alginați agar
	Agenți de îngroșare, emulsionare, dispersie și stabilizare	Paste de curățat, ceruri, creme	

Scanned with OKEN Scanner

Produse papetare	Agent de stabilizare şi plastifiere a caseinei	Acoperirea hîrtiilor şi cartoanelor, încleiere de suprafaţă	
	Agent de emulsionare a polimerilor vinilici	Adjuvant pentru îmbunătăţirea reţenţiei fibrelor	
	Agent de reţenţie a fibrelor fine, liant	Hîrtii decorative	Alginaţi
	Agent de stabilizare şi îngroşare a cleiului, agent de emulsionare a uleiurilor şi pigmenţilor		Alginaţi
	Agent peliculogen	Impermeabilizarea hîrtiilor	agar
Produse pentru pictură	Agent de stabilizare, dispersie a pigmenţilor; agent peliculogen şi liant	Suspensii de pigmenţi, vopsele	Alginaţi
Produse chimice	Agent de îngroşare, agent peliculogen (previne aglomerarea particulelor)	Produse de decapare acidă sau alcalină	Alginaţi
		Îngrăşăminte	agar
	Agent de dispersie şi fixare	Insecticide	
	Agent de stabilizare, îngroşare şi plastifiere	Cleiuri şi răşini	Alginaţi
	Agent de stabilizare şi îngroşare a emulsiilor	Latex	agar
Produse ceramice	Agent de dispersie, liant, lubrefiant, plastifiant	Emailuri, cărămizi refractare	Alginaţi
			agar
Produse pentru construcţii	Agent de îngroşare, lubrefiant; agent retard şi de impermeabilizare	Lubrefierea jetului de ciment îngroşat, agent retard pentru priză	Alginaţi
			agar
	Izolant fonic şi termic	Izolare	Agar
	Agent de emulsionare, stabilizare; agent de dispersie şi îngroşare	Gudroane şi bitumuri	Alginaţi
Alte produse	Agent de plastifiere, lubrefiant	Paste pentru electrozi de sudură	
	Agent de stabilizare a umidităţii, plasticităţii, fluidităţii şi permeabilităţii suspensiilor	Mulaje pentru turnătorie	
	Agent de suspensie şi fixare a emailurilor (ameliorează suprafaţa prin eliminarea asperităţilor)	Produse din metale emailate	Alginaţi
	Liant	Mine de creion	Alginaţi, agar
	Agent de floculare, accelerator de decantare	Tratarea apelor	
	Agent de gelificare	Medii de cultură pentru microorganisme	Agar
		Medii de electroforeză şi separare cromatografică	Alginaţi, agar

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 56

Aplicații industriale ale alginaților funcție de viscozitatea soluțiilor

Domeniul de utilizare și produse realizate	Denumirea comercială (AIL-Anglia)	Denumirea derivatului	Viscozitatea (1%) la 20°C, cP	Observații
Industria alimentară				
Înghețată	Alginade H; E	Alginat de sodiu		
Gheață	Alginade L; M	,,		
Ciocolată	Alginade L 147	,,		
Suc de fructe	Manucol ester M	Propilenglicolalginat	400—600	
Industria farmaceutică				
Tablete	Acid alginic HS/LD	Acid alginic	4—10	În amestec cu carbonat de sodiu care să realizeze produși solubili
Suspensie de antibiotice	Manucol SS/HH	Alginat de sodiu	30—60	
Pudră dentară de presare	Manucol SS/DJ	,,	100—125	
Adezivi dentari	Manucol SS/LL	,,	100—150	
Industria hîrtiei				
Hîrtie gofrată	Manutex RS	,,	4 000—5 000	
	Manutex KP	,,	2 500—3 500	
Pigmenți de acoperire	Manutex SX	,,	6—10	
	Manutex SX/LH	,,	30—60	
Încleierea hîrtiei	Manutex SX/LH	,,	30—60	

Scanned with OKEN Scanner

Industria textilă				
Paste de imprimare	Manutex RS	Alginat de sodiu	4 000—5 000	
	Manutex LN	„	3 000—4 000	
	Manutex F	„	50—70	
	Manutex C	„	4 000—6 000	Produse tamponate pentru condiţii puternic alcaline
	Manutex VK	„	50—70	
Finisare textilă	Manutex RS	„	4 000—5 000	
	Manutex KP	„	2 500—3 500	
Diverse industrii şi manufacturi				
Produse refractare şi sinterizate	Collatex AS/RK	Alginat de amoniu	75—100	
Ceramică şi electrozi de sudură	Welgum SA/WK	Alginat de sodiu		
	Welgum SX/WK	idem	75—100	
Purificarea apelor	Welgum S	„	75—100	În amestec cu carbonat de sodiu
			60—80	
Pielărie	Collatex TS/RE	Alginat de trietanolamină	10—20	
	Manutex RS	Alginat de sodiu	4 000—5 000	
Pictură	Collatex AS/RK	Alginat de amoniu	75—100	
	Manutex KP	Alginat de sodiu	2 500—3 500	
Cauciuc	Collatex AS/RK	Alginat de amoniu	2 500—3 500	
	Manutex RS	Alginat de sodiu	4 000—5 000	
Turnătorie	Manutex RS	Alginat de sodiu	4 000—5 000	
	Collatex PH	Alginat de trietanolamină	30—100	

Scanned with OKEN Scanner

Tabe

Utilizarea alginatului de sodiu în

Sortimentul	Metoda aplicată	Operația se realizează cu
Hîrtie de ambalaj	Încleiere de suprafață	Prese de încleiere sau calandre
		Insolubilizarea filmelor de alginat de sodiu cu oxid de zinc
Cartoane ondulate	Încleiere de suprafață	Prese de încleiere sau calandre
Hîrtii de tipar, cartoane, hîrtii parafinate și veline	Încleiere de suprafață	Prese de încleiere sau calandre
Hîrtie de tipar	Acoperire	Prese de încleiere
Hîrtii de tapete	Acoperire	Prese de încleiere sau Acoperire cu lamă

Produsele cu viscozitate înaltă sînt utilizate numai în cazurile ce necesită condiții speciale. De exemplu, atunci cînd se urmărește viscozitatea produsului, este preferabilă folosirea unui alginat de viscozitate medie în concentrație mare, decît a unui produs de viscozitate mare în

la 57
diferite operaţii din industria de hîrtie

Scopul aplicării şi efectul polizaharidei	Viscozitatea alginatului	Cantitatea de alginat, %	În adaos cu
Limitează penetrarea lichidelor aplicate în timpul acoperirii	Scăzută	2—3	Amidon (8—10%) Dispersii de polimeri sintetici 50% S.V. (poliacetat de vinil, policlorură de viniliden)
Rezistenţă la uleiuri şi grăsimi	Scăzută	0,5	—
Rezistenţă la apă, uleiuri şi limitează penetrarea polimerilor sintetici în hîrtie	Scăzută	5,6	Poliacetat de vinil (36%), răşini ureoformaldehidice sau melaminformaldehidice
Reduce şi uniformizează penetrarea adezivilor în carton, scade consumul specific de adeziv şi stabilizează viscozitatea amestecului	Ridicată		Amidon
Realizarea unui film uniform pe suprafaţă şi scăderea tendinţei de penetrare a lichidelor, grăsimilor, cernelurilor şi cerurilor Uniformizarea luciului, ameliorarea suprafeţelor Reducerea scămoşării şi îmbunătăţirea suprafeţei hîrtiei destinate acoperirii	Scăzută		Amidon (Raportul alginat : amidon 1—5 : 20; sau 2—3 : 5—10)
Îmbunătăţirea calităţii suprafeţei, controlarea penetrării amestecului de acoperire Stabilizarea amestecurilor de latex-amidon	Joasă	—	Proteine din soia, cazeină, amidon, latexuri sintetice, caolin
Acoperire uniformă	Ridicată	—	Mică Siliconi Amidon

concentraţii foarte scăzute deoarece polizaharidele caracterizate printr-un grad înalt de polimerizare sînt supuse în timp reacţiilor de degradare, iar acţiunea de stabilizare depinde mai mult de cantitatea de polioză decît

de masa sa moleculară. Cînd se adaugă cantităţi mici dintr-o polizaharidă, la unele materiale destinate obţinerii unor pelicule, este de preferat un alginat de viscozitate înaltă.

În majoritatea domeniilor de aplicaţie practică, nu este important tipul de algă din care se separă compusul macromolecular natural. Pentru scopuri particulare este necesară însă o selecţie a produselor funcţie de proveniența lor. De exemplu, alginaţii din sp. *L. cloustonii* se recomandă prin posibilităţile lor mărite de gelificare, iar cei din sp. *A. nodosum* sînt utilizabili în domenii în care se urmăreşte îmbunătăţirea proprietăţilor de curgere a soluţiilor.

În scopul sublinierii relaţiei „*structură-proprietăţi-domenii de utilizare*", se alege pentru exemplificare alginatul de diferite viscozităţi folosit în industria de hîrtie (tabela 57).

Datele prezentate evidenţiază efectul participării alginaţilor în amestec cu alte adaosuri la fabricarea diferitelor sortimente de hîrtie.

Folosirea acestei polizaharide ca agent de încleiere la suprafaţă a hîrtiei şi cartoanelor se bazează pe capacitatea de reglare a penetrării lichidelor [10,11]. Înlocuirea cu alginat a unei părţi din amidonul soluţiei de încleiere conduce la o îmbunătăţire sensibilă a calităţii hîrtiei de tipar. Creşterea procentului de alginat în amestec determină mărirea rezistenţei la penetrare a uleiurilor şi cernelurilor de tipar [12,13].

Comparativ cu alţi coloizi cunoscuţi (amidon, carboximetilceluloză, polialcoolvinilic şi proteine), soluţiile de alginat sînt foarte apreciate datorită tendinţei scăzute de pătrundere în interiorul foii [13]. Viteza de penetrare a soluţiilor este mai mică decît a celor de amidon, derivaţi de amidon, carboximetilceluloză sau polialcoolvinilic, de aceeaşi viscozitate. Filmul de alginat este rezistent la uleiuri, parafină, ceruri, cerneluri de tipar şi dispersii de polimer. Datorită flexibilităţii sale, filmul nu este casant şi prin urmare îşi păstrează integritatea în procesul de calandrare.

Utilizarea alginaţilor în acoperirea suprafeţelor, alături de dispersiile de polimeri sintetici, cazeină, amidon sau latex, asigură un control riguros al penetrării lichidelor şi un consum scăzut de materiale întrebuinţate în acest scop [14,15].

Alginatul de sodiu este compatibil cu un număr mare de substanţe (ex. gumă arabică, cazeină, dextrină, amidon, metilceluloză, naftalenat de sodiu) şi în consecinţă este capabil să completeze sau să amelioreze proprietăţile acestora.

Alginaţii metalelor bi- şi polivalente insolubili se pot obţine în stare solidă sub formă de blocuri voluminoase (fig. 102), prezentînd o duritate mare şi un anumit grad de rezistenţă mecanică. Ei sînt neinflamabili şi

---

[10] P. W. Fairchild, Brevet Canad., 744 296 (1966).
[11] P. W. Fairchild, J. Robison, Kelco Co. Brevet S.U.A., 3 298 862 (1967).
[12] A. K. Hilton, Pulp Paper Intern., **7**, 64 (1965).
[13] T. C. Blood, A. K. Hilton, Pulp Paper Intern., **9**, 90 (1967).
[14] * * * Brevet Anglia (Wall Paper Manuf. LTD) 1 539 332 (1968).
[15] A. Kim, J. E. Thomas, Am. Chem. Soc. Div. Water (1963); C.A., **62**, 319a (1965).

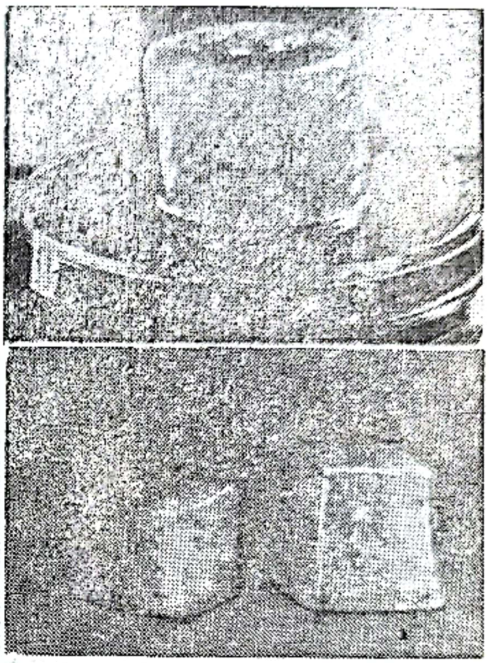
Scanned with OKEN Scanner

buni izolatori. Plonjați în apă, preiau o mică cantitate de umiditate care le redă plasticitatea. Peliculele formate sînt totuși impermeabile.

Dintre sărurile metalelor bivalente, alginatul de calciu sub formă de fire sau fibre este larg utilizat în industrie (fig. 103).

Firele de alginat se realizează prin procedeul de filare umedă (soluție de filare — alginat de sodiu; soluție de coagulare — clorura de calciu [16]) (fig. 104).

Fig. 102. — Alginați metalici.



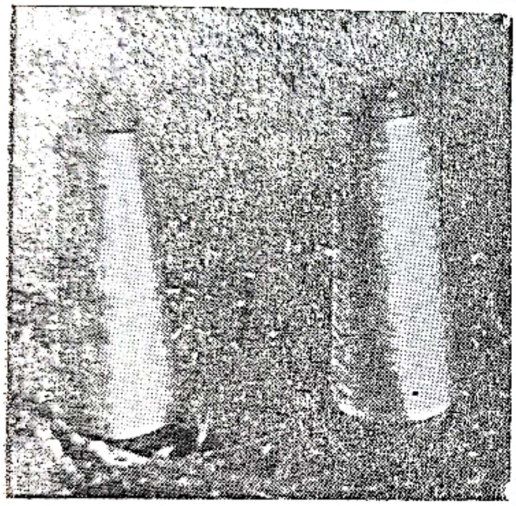


Fig. 103. — Fire și peliculă de alginat de calciu

Particularitățile fibrei se descriu prin:

caracteristici microscopice: aspect longitudinal — striațiuni (fig. 105*a*), aspect transversal — formă neregulată, mai alungită, contur zimțat-lobat (funcție de concentrația alginatului de sodiu, vezi fig. 105*b*)[17];

proprietăți fizico-chimice: nu arde, stabilă la acizi (pentru o scurtă perioadă de timp), solubilă în medii alcaline (solvent caracteristic, săpun sodat 0,2%, carbonat de sodiu 0,2%; calgon sau fosfați). Fibra de alginat de calciu este nestabilă la acțiunea agenților atmosferici (timp îndelungat). Ea prezintă afinitate tinctorială pentru coloranții bazici. Coloranții acizi și direcți conduc la vopsiri puțin intense [15]; umiditate (U.R. 63,8%) 20,4%; (100,0%) 51,9%; densitate 1,779 g/cm³.

Alginatul de calciu se utilizează în prezent ca fibră auxiliară, deoarece permite îndepărtarea ei, după prelucrare textilă, prin simplă spălare în soluții alcaline sau fosfați [17] (fig. 106). Solvirea este dependentă de

[16] R. Merton, T. C. Blood, Brevet S.U.A., 3 067 743 XII (1958).
[17] V. Rusan, N. Asandei, Gr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **1**, 655 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

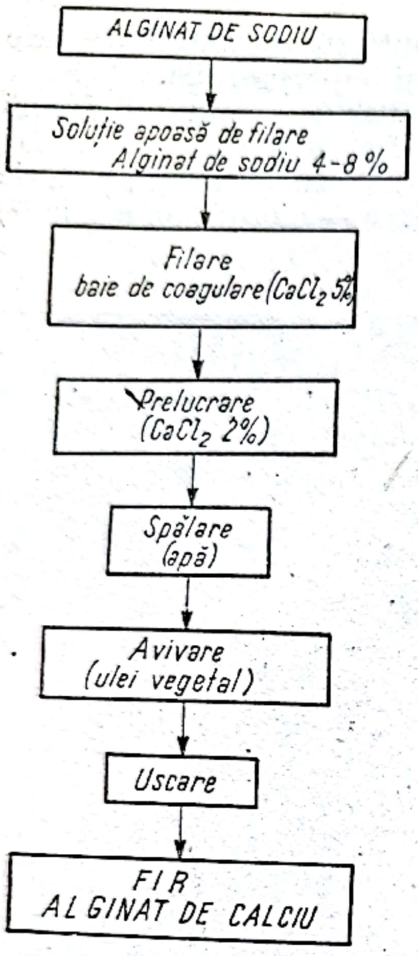
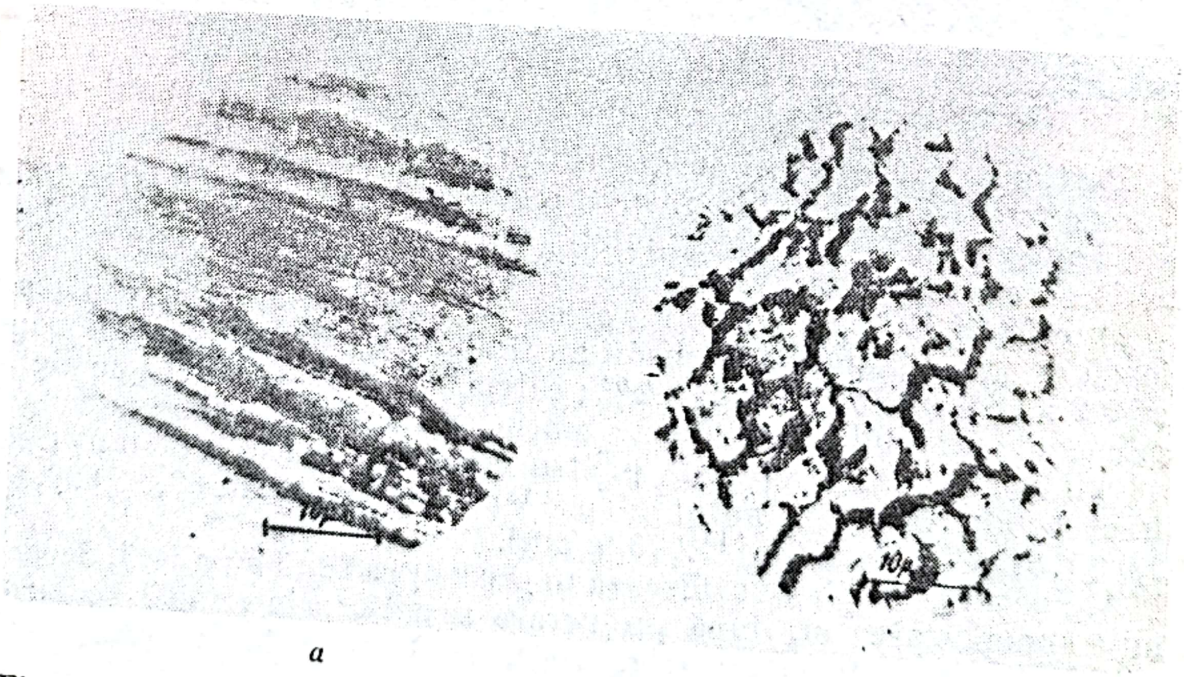


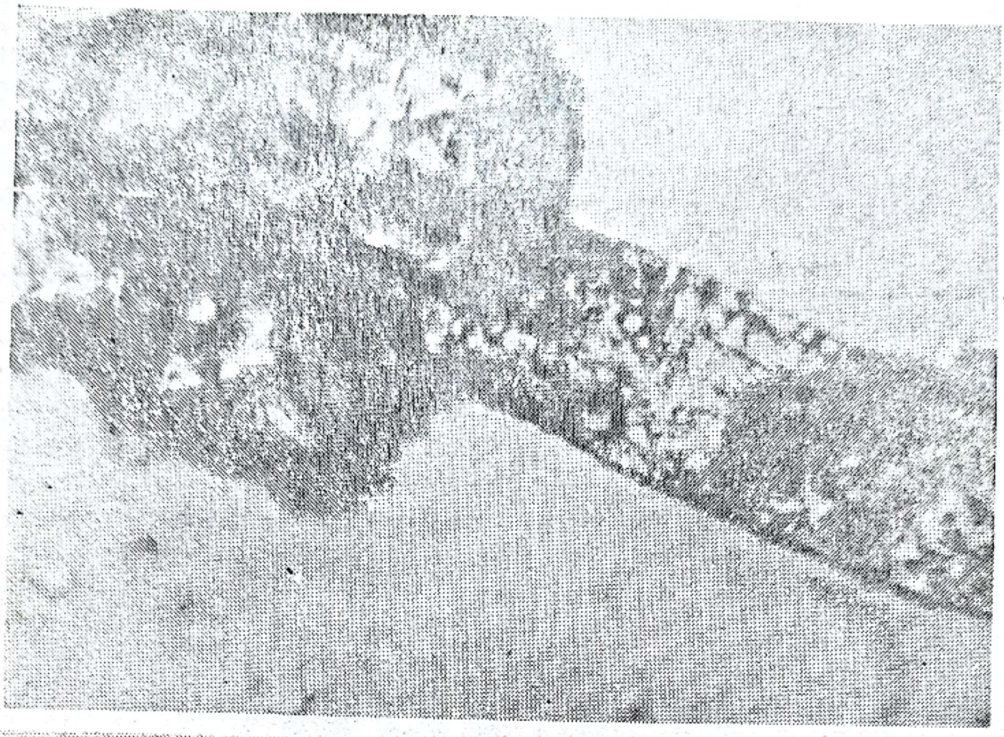
Fig. 104. — Schema de realizare a firelor de alginat de calciu.



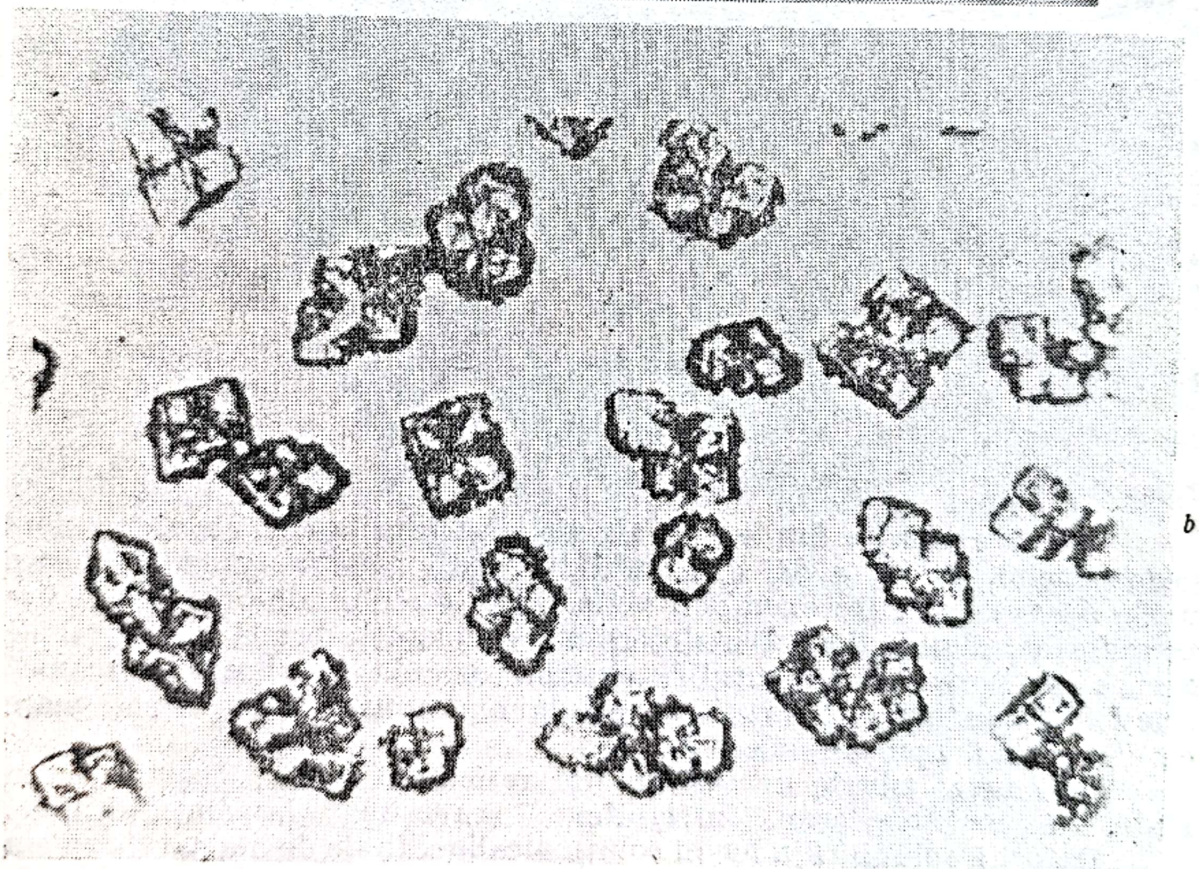
a *b*

Fig. 105. — Aspect longitudinal (*a*) și transversal (*b*) al fibrelor de alginat de calciu.

Scanned with OKEN Scanner



a



b

Fig. 106. — Solvirea unui filament de alginat de calciu în soluție alcalină (microscopie optică × 660).

a — alginat de calciu îmbibat în soluție alcalină; *b* — proba (a) după fierbere timp de 5 minute în soluție alcalină (cristali de carbonat de calciu).

Scanned with OKEN Scanner

temperatură și alcalinitatea băii (carbonat de sodiu, 2,5 g/l: clorură de sodiu, 5 g/l; 20—40 min la 50°C).

În tabela 58 sînt comparate proprietățile fizice și mecanice ale alginatului de calciu în raport cu alte tipuri de fibre alginice [18].

Tabela 58

Proprietățile fizico-chimice și mecanice ale firelor de alginați [18]

Natura firului	Acid alginic	Alginat de calciu	Alginat de aluminiu	Alginat de crom	Alginat de beriliu
Metal, %	0,1	10,38	5,30 (Al) 5,50 (Ca)	1,53 (Cr) 8,29 (Ca)	2,98 (Be) 4,91 (Ca)
Greutate specifică g/cm³	1,627 (uscat) 1,558 (umed)	1,779	1,773	1,780	1,735
Rezistența la rupere umiditate					
0 %	2,00	2,18	—	2,02	2,80
65 %	0,50	1,14	—	0,99	1,56
100 %	f. slab	0,29	—	0,68	1,08
Alungirea % umiditate					
0 %	9,7	10,1	—	5,6	3,9
65 %	4,3	14,3	—	4,2	5,2
100 %	f. slab	25,7	—	4,5	3,2
Absorbția umidității umiditate					
63,8 %	—	20,4	28,5	29,5	24,9
100 %	—	51,9	54,5	61,8	53,0
Acțiunea alcaliilor (0,2 % CO_3Na_2; 25—40°; 30 min.)	se solvă	se solvă	se solvă după o oră	rezistent	rezistent
Stabilitate	130 zile	cu creșterea pH-ului crește stabilitatea	—	—	—
Inflamabilitate	neinflamabil	neinflamabil	neinflamabil	neinflamabil	neinflamabil

Fibrele realizate din acidul alginic sau sărurile sale cu alți cationi decît calciul, deși posedă rezistență în medii alcaline, prezintă totuși unele dezavantaje. De exemplu, alginații de crom și zinc conduc la fire neuniforme, alginatul de fier determină o colorație brună, alginatul de beriliu este toxic, iar alginatul de aluminiu posedă o rezistență mecanică inferioară. Toate aceste săruri ale acidului alginic au un preț de cost mare care limitează aplicabilitatea lor.

În general, fibrele de alginat sînt rezistente la foc. Țesăturile din alginați de beriliu și crom sînt ignifuge [19] și rezistente la soluții alcaline. Datorită solubilității lor în soluții alcaline, firele de alginat de calciu sînt folosite ca suport pentru firele fine de lînă, acetat de celuloză, viscoză,

[18] D. Cozzi, P. G. Desideri, L. Lepri, V. Coas, J. Chromat., **40**, 138 (1969).
[19] J. S. Foster, J. W. Murfin, J. Pharm. Pharmacol., **13**, 1265 (1961).

bumbac sau nylon cu care sînt toarse împreună. Rezistenţa firului obţinut în acest caz face posibilă realizarea unor ţesături. După finisarea textilă, alginatul de calciu este îndepărtat rapid prin dizolvare într-o baie slab alcalină. Această ţesătură spumoasă eliberată de firul suport nu poate fi obţinută fără utilizarea unui astfel de artificiu. În acest mod se realizează ţesături de efect, dantelele, fantezii (spaţii, ornamente, vezi fig. 107*a*, *b*) [20].

Alginatul de calciu este întrebuinţat cu succes ca fir de joncţiune, la fabricarea continuă a tricotajelor (pulovere, ciorapi, mănuşi, fulare) cînd banda trecută printr-o baie slab alcalină determină separarea uşoară a articolelor (fig. 107*c*, *d*). Pansamentele şi vata hemostatică, fabricate din alginatul de calciu, sînt foarte apreciate. Ele sînt netoxice, hemostatice, nu se lipesc de răni, se umflă în contact cu sîngele, devin gelatinoase şi se resorb fără a mai fi necesară extragerea lor din plăgile tratate. În sfîrşit, fibrele de alginat de calciu pot fi utilizate în microbiologie, drept filtre pentru germenii de cultură.

Cu toate aceste proprietăţi valoroase ale fibrelor de alginat de calciu, există o tendinţă de convertire a lor de la fibre „auxiliare" la cele textile artificiale care sînt în competiţie cu polimerii sintetici filabili.

Prezentarea detaliată a principalelor posibilităţi de valorificare ale polizaharidelor izolate din algele marine justifică interesul manifestat pentru aceşti compuşi macromoleculari naturali. Proprietăţile valoroase ale soluţiilor sau gelurilor determină o multitudine de domenii concrete de aplicare practică (tabela 59).

În comerţ există variate tipuri de alginaţi (Algipon, Collatex, Dariloid, Kegin, Kelcoloid, Laminal, Manucol, Protacid), agar (agar-agar), sau carrageen („irish moss").

*

Prezenta lucrare constituie o sistematizare a cunoştinţelor actuale legate de aspectele botanice ale algelor, compoziţia chimică, structura lor, posibilităţile de modificare chimică, dependenţa „structură — proprietăţi" şi domeniile de aplicare. Tratarea materialului gravitează în jurul principalelor polizaharide cu un răspuns la întrebarea esenţială: cum, şi de ce valorificăm algele marine?

Se subliniază însă necesitatea folosirii integrale a acestei materii prime oferită de mări şi oceane.

Fondul algal de care dispune omenirea constituie o uriaşă rezervă. În acest context apare necesară intervenţia omului, în măsură să dirijeze selecţia şi cultura algelor. Laboratorul viu al acestor plante este sediul reacţiilor complicate de biosinteză şi al realizării unor compuşi particulari.

Pe de altă parte, găsirea unor tehnologii complexe pentru separarea unui număr cît mai mare de componenţi ar conduce la o valorificare completă şi eficientă a acestor alge.

Din aceste considerente, studiul chimiei şi tehnologiei chimice a algelor marine, cu tot caracterul aparent restrîns, reprezintă o direcţie de cercetare cu implicaţii practice importante.

[20] M. Okazak, Brevet Jap. 14 213, VL (1969); C.A., **72**, 15684m (1970).

Scanned with OKEN Scanner

Din cele expuse, rezultă că tendința de aplicare a principalilor constituenți în practica industrială a unei țări este limitată de asigurarea unei producții rentabile, bazată pe fondul de alge existent.

Acest domeniu al cărui istoric a parcurs mai bine de un secol, a fost abordat și în țara noastră odată cu cercetările privind chimizarea algei roșii *Phyllophora nervosa* și modificarea alginaților [42,62—65].

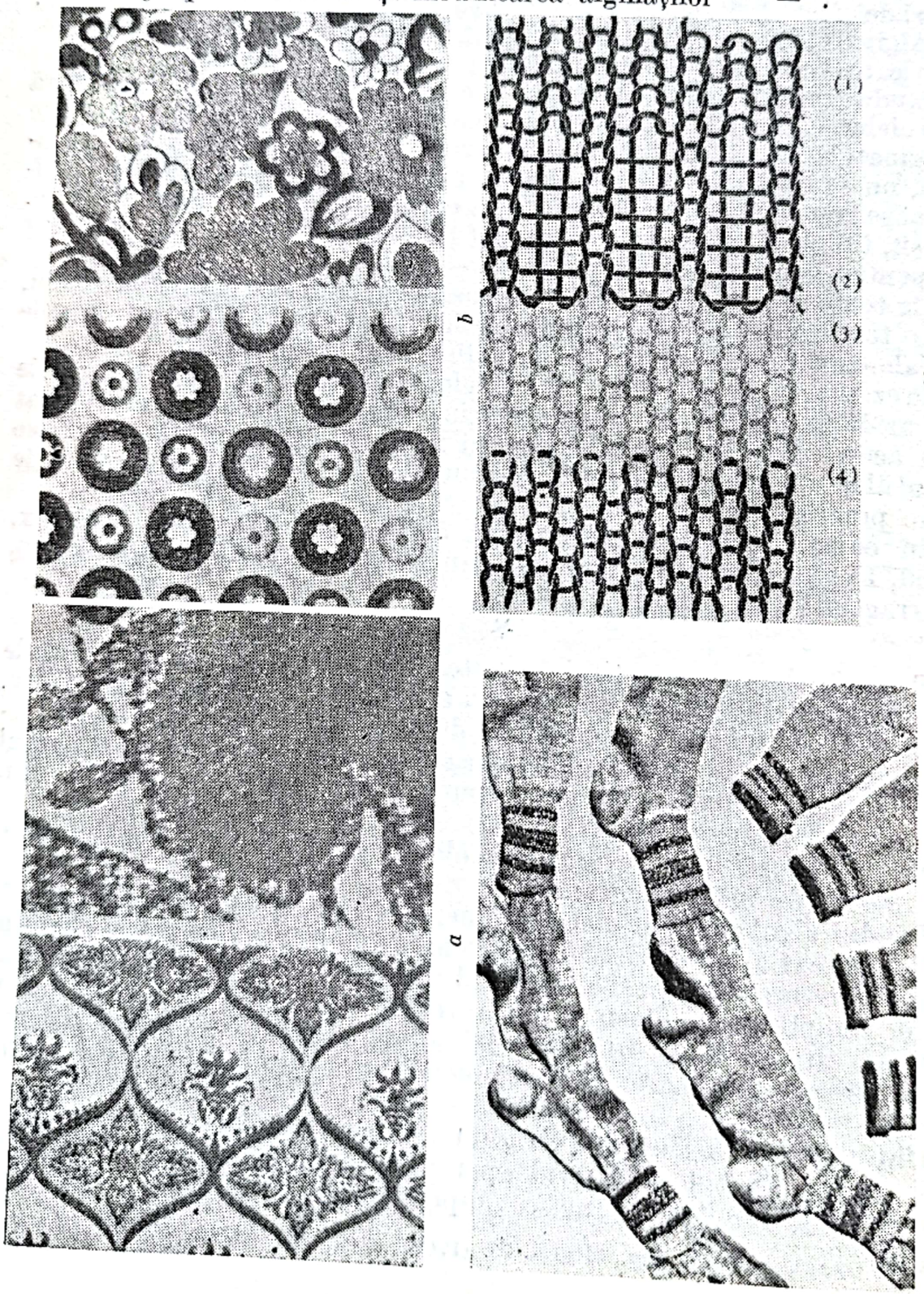


Fig. 107. — Aplicații ale firelor de alginat de calciu [20].
a, b — țesături de efect; *c, d* — fir de jonțiune.

Prezenta lucrare urmăreşte în esenţă ca prin fondul de informaţii oferit, să sprijine eficient dezvoltarea cercetărilor de viitor privitoare la chimia şi tehnologia algelor marine.

[21] B. A. Steiner, Brevet S.U.A. 2 485 934 (1949); C.A., **44**, 16221 (1950).
[22] W. S. Davey, K. S. Sekar, Proc. Ind. Rubber Technol., **285**, 91 (1948); C.A., **44**, 3277 d (1950).
[23] V. Chapman, *Morskie vodorosli i ih ispolizovanie*, traducere din limba engleză, Moscova, 1950.
[24] a. J. Pothwell, Int. Daing Congr. Proc. 17th Munich, **5**, 387 (1966).
b. V. N. Unilever, Brevet Olanda, 68 09 488 (1967).
[25] a. J. Glameron, D. C. R. Wylie, Brevet Anglia 1 250 516, X (1971): C.A., **76**, 12910 g (1972).
b. B. G. Diamond, Brevet S.U.A., 3 622 354, VII (1968); C.A., **76**, 57966 t (1972).
[26] H. Welch, Brevet S.U.A. 2 491 537 XII (1949); C.A., **44**, 2183i (1950).
[27] G. Torinus, Melliand Textilberich., **44**, 185 (1963).
[28] L. Koşa, Gyogyszereszet, **5**, 361 (1961); C.A., **56**, 8855 a (1962).
[29] * * * Brevet S.U.A. 2 498 694 II (1950); C.A., **44**, 5154 e (1950).
[30] A. Y. Berkman, M. C. Shuter, A. A. Berkin, I. E. Kuriatnev, Brevet U.R.S.S. 233097, XII (1965).
[31] Suzuki, Shizuo, Eisei Kagaku, **18**, 23 (1972); C.A., **77**, 38852 g (1972).
[32] W. Ornaf, Textilveredeung., **4**, 850 (1969).
[33] * * * Brevet Anglia 976 301, XI (1964); C.A., **62**, 5327 e (1965).
[34] A. S. Szczeniak, Brevet S.U.A., 1 481 654 II (1965).
[35] V. N. Unilever, Brevet Olanda, 7 105 266, IV (1970); C.A., **76**, 98222 r (1972).
[36] K. Aleksieva, B. Boianov, Stomatologia, **51**, 12 (1969).
[37] C. J. Monell, Brevet S.U.A. 3 620 788 (1971); C.A., **76**, 86802 s (1972).
[38] A. K. Khan, T. C. Rhodes, Phar. Acta Helv., **47**, 153 (1972).
[39] P. J. A. Beersma, J. Lolkema, Brevet Germ. 65 275, III (1950); C.A., **44**, 5117 d (1950).
[40] K. Hilton, World Paper Trade Rev., **161**, 1702, 1704, 1709 (1964).
[41] H. K. Johnston, L. E. McCandless, Proc. Intl. Seaweed Symp., **6**, 507 (1969).
[42] Gh. Botez, A. Mayer, E. Diaconescu, Stud. cercet. chim., **8**, Fasc. 1, 211 (1957).
[43] W. D. Hobbins, Brevet Anglia 1 148 084, IV (1969).
[44] H. Gotta, V. Hoogen, K. K. Gotwald, Brevet Germ. 2 043 085, VIII (1970); C.A., 76, 130851 h (1972).
[45] J. Noel Parratt, Brevet Anglia 1 128 321, IX (1968).
[46] L. T. Parr, S. Rabisharv, Brevet S.U.A. 2 499 676, XI (1950); C.A., **44**, 4274 e (1950).
[47] G. Desbois, Brevet Germ. 1 910 998, X (1969); C.A., **72**, 15688 v (1970).
[48] J. S. Foster, J. W. Murfin, The Analyst, **86**, 32 (1961).
[49] G. Levy, K. B. Rao, J. Pharm. Sci., **61**, 279 (1972).
[50] D. Cozzi, J. Chromat., **35**, 362 (1968).
[51] D. Cozzi, J. Chromat., **35**, 396 (1968).
[52] Wolfarig Rapp, Clinn. Chim. Acta, **19**, 403 (1968).
[53] T. Maria Mozza Ceretti, Franco Ferrero, Ann. Chim., **61**, 348 (1971).
[54] V. Z. Dubrovina, Y. M. Dolmatova, M. P. Malkin, Gig. Sanit., **34**, 105 (1969).
[55] O. Van der Boyht, D. Keslev, S. Van Puymbroeck, Environ. Physiol., **1**, 119 (1971).
[56] L. C. Comar, A. R. Wentworth, U.S. Nat. Techn. Inform. Serv. A.D., Rep. Nr. 737281, 1971, p. 50.
[57] G. Patrick, T. E. F. Carr, E. R. Humphreys, Int. J. Radiat. Bot., **12**, 427 (1967).
[58] M. A. H. Ec-Shibini, M. Abdel-Nasser, Pharmazie, **26**, 630 (1971).
[59] W. R. Hedge, A. A. West, A. D. King, R. Poulson, Brevet Anglia 21 345, VII (1970).
[60] W. R. Hedge, Brevet Anglia 2 150 388, IX (1970); C.A., **77**, 16764 c (1972).
[61] CIBA Rundschau 1/1969.
[62] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **1**, 655 (1967).
[63] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Technol., **3**, 151 (1969).
[64] Cr. Simionescu, V. Rusan, *Al IV-lea Simpozion de Chimia şi Tehnologia Celulozei*, Iaşi, 27 sept.—20 oct. 1971.
[65] V. Rusan, N. Asandei, Cr. Simionescu, Cell. Chem. Techn., **3**, 83 (1969).

Inv. 2950

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 59

Principalele proprietăţi ale polizaharidelor din algele marine şi domeniile de utilizare

Proprietatea care determină utilizarea	Aplicată în	Argumente speciale ce motivează utilizarea	Domeniul de aplicabilitate	Tipul de polizaharidă sau derivat utilizat
1. Capacitatea de stabilizare a soluţiilor, emulsiilor şi suspensiilor	— stabilizarea îngheţatei [21,23]	Poliozele favorizează procesul de îngheţare şi contribuie la formarea cristalilor fini	Industria alimentară	Alginat de sodiu Acid alginic + bicarbonat de sodiu + fosfaţi
	— stabilizarea gheţii [24a]	Stabilizează compoziţia îngheţatei [22]		Agar Carrageen Propilenglicolalginatul
	— stabilizarea spumei de băuturi (bere)			
	— stabilizarea emulsiilor comestibile [24b]		Industria alimentară	
	— stabilizarea preparatelor cosmetice şi pastelor		Industria cosmetică	Alginat de sodiu, agar, carrageen
	— stabilizarea emulsiilor de vopsele		Pictură	Alginat de sodiu
	— stabilizarea spumei la detergenţi			
	— stabilizarea latexurilor [21]		Ind. cauciucului	Alginaţi de sodiu
	— stabilizarea suspensiilor	Stabilizarea suspensiilor solide de fructe (sucuri, siropuri, băuturi)[25a, 25b]	Industria alimentară	Propilenglicolalginatul
		Stabilizarea suspensiilor de smalţuri	Ceramică	Alginat de sodiu, agar
		Suspensii de vopsea	Pictură	Alginat de sodiu, amoniu
		Stabilizarea suspensiilor farmaceutice: antibiotice, ex. procainpenicilina, insulină, hormoni, preparate injectabile cu efect retard [26]	Industria farmaceutică	Alginat de sodiu sau Propilenglicolalginat

Scanned with OKEN Scanner

		Alginatul influenţează asupra efectului farmacologic [27] şi are o acţiune de stabilizare [23,28] Suspensii de polimerizare [29]	Industria materialelor plastice	Alginat de sodiu Carrageen Alginat de amoniu Acid alginic
2. Capacitatea de floculare şi acţiunea de concentrare a latexurilor	Flocularea solidelor în apă [30,31] Concentrarea latexurilor		Industria zahărului Industria cauciucului	Alginat de sodiu
3. Capacitatea de îngroşare	Reglarea viscozităţii pastelor pentru electrozi		Fabricarea electrozilor de sudură	Alginat de sodiu
	Îngroşarea produselor cosmetice (creme şi loţiuni)	Alginatul reglează viscozitatea produselor, este netoxic	Industria cosmetică	Alginat de potasiu
	Reglarea viscozităţii produselor alimentare (sosuri şi siropuri)	Stabilizează spuma, comestibil	Industria alimentară	Propilenglicolalginatul
	Îngroşarea lichidelor detergente	Stabilizează spuma	Industria de detergenţi	Agar Carrageen
	Prepararea soluţiilor insecticide şi ierbicide		Domeniu agricol şi forestier	Alginat de sodiu
	Îngroşarea pastelor de imprimare şi apretare	Îmbunătăţeşte imprimarea [27,32] (luciu, rezistenţă mărită la uleiuri şi grăsimi) [23,28]	Industria textilă	Alginat de sodiu, agar
	Îngroşarea pastelor de vopsea		Pictură	
	Îngroşarea preparatelor farmaceutice		Industria farmaceutică [23,28]	Alginat de sodiu, agar, carrageen
4. Capacitatea de gelificare	Formarea gelurilor în unele preparate farmaceutice	Formarea sferelor solide (soluţie 3% alginat de sodiu + 1% antibiotic + 1% Cl_2Ca) de alginat de calciu cu antibiotic, ce reţin proprietăţile antimicrobiene şi prelungesc efectul terapeutic	Industria farmaceutică	Alginat de sodiu

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 59 (continuare)

Proprietatea care determină utilizarea	Aplicată în	Argumente speciale ce motivează utilizarea	Domeniul de aplicabilitate	Tipul de polizaharidă sau derivat utilizat
		Prepararea produselor cu efect retard (neomicina, polimixina [33], franicetina)		Alginat de sodiu, carrageen
	Formarea gelurilor în unele preparate alimentare și de cofetărie	Produsele obținute la rece sînt stabile la cald. Se utilizează la încapsularea fructelor, legumelor, produselor alimentare solide și lichide [34,35]	Industria alimentară Cofetărie	Alginat de sodiu, agar carrageen
	Formarea materialelor dentare de imprimare	Produsele pot fi folosite la rece [36,37]	Medicină	Alginat de sodiu, agar Agar
	Mediu de cultură pentru bacterii	Se obține un gel elastic Rezistent la acțiunea enzimelor	Microbiologie	
5. Capacitatea peliculogenă	Formarea tabletelor	Liant în tabletare, ingredient hidrofil și dezintegrant prin umectare [38]	Industria farmaceutică	Acid alginic Propilenglicolalginat (2-hidroxipropilalginatul)
	Ingredient în creme pentru protecția pielii (pe bază de uleiuri)	Formează un strat impermeabil protector		
	Antifixatori	Eliberează cu ușurință mulajul		
	Acoperirea suprafețelor textile și a hîrtiei (în special hîrtia de tipar și cretată)	Rezistentă la apă prin adaos de săruri feroase [39]	Industria hîrtiei	Alginat de sodiu și săruri feroase
		Limitează penetrarea amidonului, a pigmenților de culoare, uniformizează suprafața hîrtiei [40–42]	Industria textilă	Alginat de amoniu, agar
	Acoperirea suprafețelor metalice	Uniformizează și protejează suprafețele [43,44]	Industria constructoare de mașini Industria ușoară	Alginat de sodiu, agar

Scanned with OKEN Scanner

	Ingredient la prepararea vopselelor	Formează un film continuu	Pictură Industria alimentară	Alginat de sodiu, Alginat de amoniu, Propilenglicolalginatul
	Ambalaj pentru produse alimentare	Comestibil și igienic [34,35]		
	Formarea filmelor	Rezistente la apă, neinflamabile		Alginat de zinc. Alginat de cupru. Agar esterificat cu anhidridă succinică
	Material pentru protecția puieților	Rădăcina înmuiată în soluție de alginat păstrează umezeala asigurînd o bună transplantare	Domeniul forestier	Alginat de sodiu
6. Capacitatea de filare	Formarea fibrelor de alginat de calciu	Se solvă în soluție alcalină : se utilizează ca material textil auxiliar [18, 20,45]	Industria textilă	Alginat de calciu
		Hemostatice și absorbante	Industria farmaceutică	Alginat de calciu și sodiu
	Formarea fibrelor de alginat de crom și beriliu	Insolubile în alcalii și ignifuge	Industria textilă	Alginat de crom și beriliu
7. Capacitatea de schimb ionic	Material pentru purificarea apelor [46,47]			Acid alginic. Alginat de sodiu
	Material pentru separarea bazelor organice	Pentru separarea : ex. sulfatului de adrenalină, clorhidratului de cocaină fosfatului de codeină, clorhidratului de etil, morfină, nicotinamidei, clorhidratului de procaină, clorhidratului de stricnină [48]	Industria farmaceutică	
		Separarea insulinei și a unor vitamine [49]		
	Suport pentru cromatografie și material pentru separări analitice	Agent de complexare, schimbător de ioni și suport [50,51]	Tehnică de laborator	

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 59 (continuare)

Proprietatea care determină utilizarea	Aplicată în	Argumente speciale ce motivează utilizarea	Domeniul de aplicabilitate	Tipul de polizaharidă sau derivat utilizat
	Membrane semipermeabile pentru desalinizarea apei marine [52,53]			Acid alginic acetilat. Alginat de sodiu, reticulat
	Produs administrat în tratamente pentru eliminarea izotopilor radioactivi	Utilizat pentru eliminarea izotopilor: ^{85}Sr, ^{226}Ra, ^{140}Ba, ^{90}Br, ^{137}Cs, ^{47}Ca [53–57]	Medicină	Alginat de sodiu
	Alginatul de streptomicină	Produsul manifestă o acțiune prelungită după injectare [58]	Medicină	Alginat de streptomicină
	Substituent de tutun	Utilizat la fabricarea țigărilor cu un conținut de nicotină de concentrație dorită Administrarea țigărilor în tratamente de denicotinizare [59,60]	Medicină	Alginat de calciu
8. Capacitatea de umflare	Umflarea preparatelor farmaceutice	Dezintegrant al tabletelor [38]	Industria farmaceutică	Acid alginic + alginat de calciu + alginat de sodiu, agar, carrageen
	Aliment în dieta de slăbire	Masă voluminoasă, dă senzația de sațietate [61]	Medicină	Alginat de sodiu. Propilenglicolalginat Agar, carrageen

Scanned with OKEN Scanner

THE CHEMISTRY OF SEAWEEDS

(SUMMARY)

This book treats the most important aspects concerning the chemical composition of seaweeds and the possibilities of using their main constituents.

The first chapter presents botanical features and the chemical composition.

The processing procedures broadly applied and the products which can be obtained, stress being laid on polysaccharides, are discussed in the second chapter.

The third chapter contains information on structural units, composition inhomogeneity, biosynthesis, etc.

The following two chapters are dedicated to the possibilities of chemical modifications and the dependence between the structure and the properties of the main polysaccharides from seaweeds.

The last chapter summarizes data related to the fields of utilization of non-processed plants and the major constituents separated after their processing.

The book is intended to research workers in the fields of chemistry, biology, pharmacy and botany. It is also a useful guidebook for professors and students in these domains.

Scanned with OKEN Scanner

CONTENTS

Introduction 11

Chapter 1. **Seaweeds. Raw material for products with industrial applications** 17

1.1. Botanical aspects 17
1.1.1. General morphological and anatomo-cytological features 17
1.1.2. Taxonomical data 29
1.1.3. Biology and world geographical distribution of seaweeds 31
1.1.4. Cultivation of seaweeds 39
1.2. Chemical composition of seaweeds 42
1.2.1. Organical constituents 42
1.2.1.1. Polysaccharides 42
1.2.1.1.1. Homogeneous polysaccharides 43
1.2.1.1.1.1. Polysaccharides consisting of hexoses 43
1.2.1.1.1.2. Polysaccharides consisting of pentoses 46
1.2.1.1.2. Inhomogeneous polysaccharides 47
1.2.1.1.2.1. Polysaccharides consisting of half esterified monoses 47
1.2.1.1.2.2. Polysaccharides consisting of uronic acids 54
1.2.1.1.2.3. Inhomogeneous polysaccharides without uronic acids 55
1.2.1.2. Cyclic polyols 57
1.2.1.3. Vitamins 57
1.2.1.4. Pigments 61
1.2.1.4.1. Chlorophyll 61
1.2.1.4.2. Carotinoids 62
1.2.1.4.3. Phycobilins 62
1.2.1.5. Sterols 65
1.2.1.6. Phenolic compounds 66
1.2.1.7. Proteins 67
1.2.1.8. Urea and ureides 70
1.2.2. Inorganic compounds 71
1.2.2.1. Metals 71
1.2.2.2. Metalloids 72
1.2.3. Factors which determine the composition 74
1.2.3.1. Species of seaweed 74
1.2.3.2. Anatomo-morphological element of seaweed 74
1.2.3.3. Harvesting zone 76
1.2.3.4. Harvesting time 77
1.2.3.5. Depositing conditions 79

Chapter 2. **Valuation of the main seaweed constituents** 81

2.1. Harvesting of seaweeds 81
2.2. Processing procedures for seaweeds 83

Scanned with OKEN Scanner

2.2.1. Burning 83
2.2.2. Dried distillation 84
2.2.3. Fermentation 85
2.2.4. Extraction 85
2.2.4.1. Procedures of separation of some polysaccharides 85
2.2.4.1.1. Procedures of separation of the alginic acid 85
2.2.4.1.1.1. Preliminary treatments for the alginic acid extraction 87
2.2.4.1.1.1.1. Milling and drying 87
2.2.4.1.1.1.2. Demineralization of seaweeds 87
2.2.4.1.1.2. Extraction 88
2.2.4.1.1.3. Alginate precipitation 89
2.2.4.1.1.4. Cleaning and dewatering of alginic acid 90
2.2.4.1.2. Separation procedures of agar 91
2.2.4.1.2.1. Preliminary treatments for agar extraction 91
2.2.4.1.2. Agar extraction 91
2.2.4.1.2.3. Separation of agar by cooling 92
2.2.4.1.2.4. Cleaning and dewatering of agar 93
2.2.4.1.3. Separation procedures of carrageen 93

Chapter 3. **The structures of seaweed polysaccharides** 95

3.1. Chemical composition 95
3.1.1. Structural units 95
3.1.1.1. Alginic acid 95
3.1.1.2. Agar 95
3.1.1.3. Carrageen 100
3.1.2. Comonomer ratio and factors determining the composition 103
3.1.3. Compositional inhomogeneity 105
3.1.3.1. Intermolecular compositional inhomogeneity 108
3.1.3.1.1. Experimental determination of compositional inhomogeneity 109
3.1.3.2. Intramolecular compositional inhomogeneity 109
3.1.3.2.1. Experimental determination of distribution 112
3.1.3.2.2 Theoretical treatment of the distribution of sequences 113
3.1.3.2.3. Correlation between experimental and theoretical data 115
3.2. Biosynthesis of polysaccharides from seaweeds 118
3.3. On the macromolecule conformation of some polysaccharides 119
3.4. Aspects of supermolecular structure 124

Chapter 4. **Possibility of chemical modification applied to some polysaccharides of alginic acid type** 130

4.1. Reactivity and reactions of alginic acid 135
4.2. Derivatives of alginic acid. Reactions of hydroxilic groups 135
4.2.1. Esterification of hydroxilic groups. 136
4.2.1.1. Inorganic esters 136
4.2.1.2. Organic esters 137
4.2.2. Esterification of hydroxilic groups. 137
4.3. Derivatives of alginic acid. Reactions of carboxilic groups 138

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1. Salts of alginic acid with organic bases 211
4.3.2. Inorganic salts of alginic acid 139
4.3.3. Amides 139
4.3.4. Acid chlorides 141
4.3.5. Azides 141
4.3.6. Derivatives of diazoketones and α-halogenketones 141
4.3.7. Esterification of carboxylic groups 141
4.4. Alginic acid derivatives. Crosslinking Reactions 142
4.5. Alginic acid derivatives. Grafting reactions. 143

Chapter 5. **Structure — properties dependence of the main seaweeds polysaccharides** 143
5.1. Polysaccharides in solutions 145
5.1.1. Alginate solutions 146
5.1.1.1. Alginic acid solubility 146
5.1.1.2. Viscosity of alginate solutions 146
5.1.1.3. Viscosity — average molecular weight relation 147
5.1.1.4. Relation between viscosity and macromolecular chain parameters . . . 151
5.1.1.5. Compatibility of alginates in solutions 155
5.1.2. Agar solutions 156
5.1.3. Carrageen solutions 156
5.2. Gelification of polysaccharide solutions 158
5.2.1. Gelification of alginate solutions 158
5.2.1.1. Gelification of alginate solutions by nonsolvent addition 158
5.2.1.2. Gelification of alginate solutions by addition of inorganic salts 158
5.2.1.2.1. Forming of gels by ionic exchange reactions 159
5.2.2. Gelification of agar solutions 159
5.2.3. Gelification of carrageen solutions 166
5.3. Stability of polysaccharides from seaweeds 168
5.3.1. Hydrolytic degradation 170
5.3.1.1. Acid hydrolysis 170
5.3.1.2. Alkaline hydrolysis 170
5.3.2. Oxidative degradation 173
5.3.3. Oxido-reducing degradation 175
5.3.4. Thermal degradation 178
5.3.5. Enzymatic degradation 179
180

Chapter 6. **Fields of seaweed utilization** 183
6.1. Importance of seaweeds in sea life 183
6.2. Fields of raw seaweed utilization 184
6.2.1. Seaweeds in man food 184
6.2.2. Seaweeds in animal food 186
6.2.3. Seaweeds in soil fertilization 186
6.3. Utilization fields of the main constituants after processing seaweeds . . 187

inv. 2950

Scanned with OKEN Scanner

Redactor: HENRIETTA TURCU
Tehnoredactor: MELUȘ TUREAC

Bun de tipar 13. 06. 1974. Tiraj 1160 ex. Hîrtie scris I A tratată cu 83% grad alb, format 16/70×100 de 80 Gm². Coli de tipar 13,25. Planșe 1.
C. Z. pentru biblioteci mari: 582.26-119.2(26)
C. Z. pentru biblioteci mici: 582.26.

Întreprinderea poligrafică Informația, str. Brezoianu nr. 23-25, București, com. 104
REPUBLICA SOCIALISTĂ ROMÂNIA

Scanned with OKEN Scanner